

Université de Montréal

**Modulation du spectre infrarouge du graphène**

par  
Vincent Aymong

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M.Sc.) en physique

Septembre 2016

© Vincent Aymong, 2016



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Modulation du spectre infrarouge du graphène**

présenté par:

Vincent Aymong

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

M. Carlos Silva, Ph.D.,	président-rapporteur
M. Richard Martel, Ph.D.,	directeur de recherche
M. Michel Côté, Ph.D.,	membre du jury

Mémoire accepté le 20 décembre 2016





## RÉSUMÉ

Le graphène est un nano-matériau très prometteur grâce à ses excellentes propriétés mécaniques, optiques et électriques. Toutefois, la plupart de ses applications les plus novatrices requièrent de l'altérer, mais la compréhension du graphène altéré est encore limitée.

Certaines applications envisagées sont en optique infrarouge. Or, notre compréhension actuelle du graphène ne permet pas d'expliquer l'apparition des pics infrarouges qui sont observés dans les bicouches et dans les monocouches fonctionnalisées. Le comportement du graphène fonctionnalisé est particulièrement contre-intuitif, puisque l'ajout de greffons le rend plus transparent, et non pas plus opaque!

Un modèle proposé par Bruno Rousseau, un étudiant post-doctorant du professeur Michel Côté à l'Université de Montréal, suggère une explication à ce phénomène: bien que les phonons du graphène ne puissent pas coupler directement avec la lumière, ils coupleraient indirectement avec celle-ci grâce à des collisions sur les électrons, qui eux, peuvent coupler avec les photons. Ce couplage indirect peut produire des interférences parfois constructives, parfois destructives, de telle sorte que ce mécanisme peut autant produire des pics d'absorbance que de transparence.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons entrepris de vérifier expérimentalement la validité de ce modèle, et nous concluons qu'il semble prédire adéquatement le comportement de l'activité infrarouge des bicouches de graphène et des monocouches fonctionnalisées. Nous avons aussi étudié les méthodes par lesquelles nous synthétisons ces différents types de graphène afin de les optimiser. Enfin, nous avons déterminé des techniques, basées sur la spectroscopie Raman, permettant de bien caractériser l'intensité de l'altération causée par ces méthodes.

### Mots clés:

**Graphène, bicouches non-commensurées, graphène fonctionnalisé, spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, modèle de Drude, résonnance de Fano.**



## ABSTRACT

Graphene is a promising nanomaterials thanks to its excellent mechanical, optical and electrical properties. However, its most innovative applications require that it be altered, but the understanding altered graphene is still limited.

Some applications are considered in infrared optics. However, our current understanding of graphene does not explain the appearance of the infrared peaks that are observed in bilayers and grafted monolayers. The behaviour of grafted graphene is especially baffling, since the addition of grafts makes it more transparent, not less!

A model proposed by Bruno Rousseau, a postdoctoral student of Professor Michel Côté at Université de Montréal, suggests an explanation for this phenomenon: although the phonons of graphene cannot couple directly with light, they could couple indirectly through collisions with the electrons, which can couple with photons. This indirect coupling may produce constructive and destructive interference, depending on the conditions, so this mechanism can produce absorbance peaks as much as transparency peaks.

In this master's thesis, we have undertaken to experimentally verify the validity of this model, and we conclude that it seems to adequately predict the behaviour of the infrared activity of graphene bilayers and grafted monolayers. We also studied the methods by which we synthesized these different types of graphene to optimize them. Finally, we determined techniques based on Raman spectroscopy to characterize the intensity of the alteration induced by these methods.

### **Keywords:**

**Graphene, twisted bilayer graphene, grafted graphene,  
infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, Drude model,  
Fano resonance.**



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>vii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>ix</b>
<b>LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTE DES ÉQUATIONS</b>	<b>xvii</b>
<b>ABRÉVIATIONS</b>	<b>xix</b>
<b>NOTATION</b>	<b>xxi</b>
<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>xxv</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
1.1 Mise en contexte . . . . .	1
1.2 Problématique et objectifs de la recherche . . . . .	2
1.3 Plan du mémoire . . . . .	4
<b>CHAPITRE 2 : THÉORIE</b>	<b>7</b>
2.1 Caractéristiques physiques du graphène . . . . .	7
2.1.1 Structure physique . . . . .	7
2.1.2 Réseau de Bravais et zone de Brillouin . . . . .	8
2.1.3 Structures de bande des phonons . . . . .	10
2.1.4 Structures de bande des électrons . . . . .	11
2.1.5 Interaction graphène-lumière . . . . .	13
2.2 Altération du graphène . . . . .	14
2.2.1 Bicouches de graphène . . . . .	14
2.2.2 Fonctionnalisation du graphène . . . . .	16
2.2.3 Dopage du graphène . . . . .	16
2.3 Caractérisation du graphène . . . . .	18
2.3.1 Spectroscopie Raman . . . . .	18
2.3.2 Spectroscopie infrarouge . . . . .	26
2.3.3 Microscopie par effet tunnel (STM) . . . . .	30
2.3.4 Spectroscopie photoélectronique X (XPS) . . . . .	32

<b>CHAPITRE 3 : HYPOTHÈSE</b>	<b>35</b>
3.1 La levée de symétrie, une explication insuffisante . . . . .	35
3.2 Un couplage indirect . . . . .	37
3.2.1 Résonnance de Fano . . . . .	37
3.2.2 Application au graphène . . . . .	41
3.3 Prédictions . . . . .	42
<b>CHAPITRE 4 : MÉTHODOLOGIE</b>	<b>45</b>
4.1 Synthèse du graphène (monocouches et bicouches natives) . . . .	46
4.2 Fabrication de bicouches artificielles . . . . .	48
4.3 Fonctionnalisation du graphène . . . . .	49
4.4 Transfert du graphène sur substrat . . . . .	50
4.5 Dopage du graphène . . . . .	53
4.6 Caractérisation des échantillons . . . . .	54
4.6.1 Spectroscopie Raman point-par-point . . . . .	54
4.6.2 Imagerie Raman . . . . .	55
4.6.3 Spectroscopie infrarouge . . . . .	57
4.6.4 Microscopie par effet tunnel (STM) . . . . .	59
4.6.5 Spectroscopie photoélectronique X (XPS) . . . . .	60
<b>CHAPITRE 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>61</b>
5.1 Bicouches de graphène . . . . .	61
5.1.1 Spectres Raman . . . . .	61
5.1.2 Spectroscopie infrarouge . . . . .	67
5.1.3 Conclusion partielle . . . . .	70
5.2 Monocouches fonctionnalisées . . . . .	71
5.2.1 Contrôle de la fonctionnalisation . . . . .	71
5.2.2 Activité infrarouge . . . . .	80
5.2.3 Conclusion partielle . . . . .	86
5.3 Analyse comparative . . . . .	88
5.3.1 Relation entre l'intensité des pics et le dopage . . . . .	88
5.3.2 Pics observables selon le type de graphène . . . . .	89
5.3.3 Forme des résonnances de Fano . . . . .	90
5.4 Conclusion globale . . . . .	94
<b>CHAPITRE 6 : CONCLUSION</b>	<b>95</b>
6.1 Rappel de la problématique et de l'objectif de recherche . . . . .	95
6.2 Synthèse des résultats obtenus . . . . .	96
6.2.1 Bicouches de graphène . . . . .	96
6.2.2 Graphène fonctionnalisé . . . . .	97

6.2.3	Validité du modèle . . . . .	98
6.2.4	Autres résultats et contributions intéressantes . . . . .	98
6.3	Travaux futurs . . . . .	99
<b>ADDENDUM</b>		<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>		<b>105</b>
<b>ANNEXE A : RAPPORT D/G EN FONCTION DU TAUX DE FONCTIONNALISATION</b>		<b>113</b>
<b>ANNEXE B : FILTRE DE HAMPEL</b>		<b>115</b>
B.1	Identificateur . . . . .	115
B.2	Interpolateur . . . . .	116
B.3	Performance . . . . .	117
B.4	Code Python . . . . .	117
<b>ANNEXE C : TAUX DE COUVRAGE DE BICOUCHES RÉSONNANTES</b>		<b>119</b>
<b>ANNEXE D : IMAGERIE STM DU GRAPHÈNE</b>		<b>121</b>
D.1	Structure du graphène . . . . .	121
D.2	Topographie . . . . .	123
D.3	Fonctionnalisation . . . . .	125
D.3.1	Décompte de greffons . . . . .	125
D.3.2	Densité de greffons . . . . .	129
D.3.3	Répartition des greffons . . . . .	129
D.3.4	Disparition de greffons . . . . .	130
D.4	Structure d'un greffon . . . . .	131





## LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

1.1	Pics imprévus sur le spectre infrarouge de graphène altéré . . .	3
2.1	Structure du graphène . . . . .	7
2.2	Maille et vecteurs élémentaires du graphène . . . . .	8
2.3	Zone de Brillouin du graphène . . . . .	9
2.4	Bandes phononiques du graphène . . . . .	10
2.5	Bandes électroniques du graphène . . . . .	12
2.6	Exemples d'interactions électrons-photons, électrons-phonons et électrons-défauts possibles . . . . .	13
2.7	Comparaison entre du graphène commensuré et non-commensuré	15
2.8	Équivalences entre les angles de commensuration . . . . .	15
2.9	Représentation schématisée du dopage chimique . . . . .	17
2.10	Spectre Raman typique d'une monocouche de graphène . . . .	19
2.11	Processus menant au pic Raman G . . . . .	20
2.12	Processus menant au pic Raman D . . . . .	21
2.13	Rapport entre la hauteur des pics D et G du graphène, et largeur à mi-hauteur de ces pics, en fonction de son taux de fonctionnalisation . . . . .	22
2.14	Processus menant au pic Raman 2D . . . . .	23
2.15	Spectres Raman de bicouches de graphène en fonction de l'angle	25
2.16	Décalage entre les cônes de Dirac d'une bicouche de graphène non-commensurée . . . . .	25
2.17	Processus menant à un pic d'absorption infrarouge . . . . .	28
2.18	Spectre infrarouge d'une monocouche de graphène non fonctionnalisée . . . . .	29
2.19	Représentation schématisée du fonctionnement d'un STM . . .	30
2.20	Principe de fonctionnement du XPS . . . . .	33
3.1	Modulation du pic infrarouge G du graphène en fonction du dopage électrique . . . . .	36
3.2	Forme d'une résonnance de Fano, pour différents paramètres de forme . . . . .	38
3.3	Modèle simple possédant une résonnance Fano . . . . .	38
3.4	Amplitude et phase de deux oscillateurs faiblement couplés en fonction de la fréquence d'entraînement . . . . .	39
3.5	Couplage indirect des photons et des phonons dans le graphène	41

3.6	Processus menant à l'activité infrarouge du graphène altéré . .	43
4.1	Morceau de graphène CVD crû sur cuivre . . . . .	47
4.2	Recette de base pour créer des bicouches artificielles . . . . .	48
4.3	Recette améliorée pour créer des bicouches artificielles . . . . .	48
4.4	Structure du diazonium et réaction de fonctionnalisation . . . .	49
4.5	Schéma du processus de transfert . . . . .	51
4.6	Photo d'un échantillon après transfert . . . . .	52
4.7	Microphotographies de bicouches de graphène . . . . .	52
4.8	Schéma du spectromètre Raman . . . . .	54
4.9	Schéma du RIMA . . . . .	55
4.10	Processus de rectification du RIMA . . . . .	56
4.11	Schéma type d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	57
5.1	Image Raman d'un échantillon de bicouches natives . . . . .	62
5.2	Spectres Raman de trois régions d'un échantillon de bicouches natives . . . . .	63
5.3	Image Raman de deux échantillons de bicouches artificielles . .	64
5.4	Spectre infrarouge de bicouches de graphène natif . . . . .	67
5.5	Comparaison du spectre infrarouge de bicouches de graphène natives et artificielles . . . . .	68
5.6	Comparaison du spectre infrarouge de différents ilots de bicouches natives . . . . .	69
5.7	Spectres XPS typiques de graphène fonctionnalisé . . . . .	73
5.8	Taux de fonctionnalisation (estimé par XPS) en fonction de l'exposition au fonctionnalisant . . . . .	74
5.9	Taux de fonctionnalisation (estimé par Raman) en fonction de l'exposition au fonctionnalisant . . . . .	75
5.10	Image STM typique de graphène fonctionnalisé . . . . .	76
5.11	Spectre infrarouge de graphène fonctionnalisé pour différents taux de dopage . . . . .	81
5.12	Caractéristiques de synthèse de nos échantillons . . . . .	82
5.13	Spectre Raman de nos échantillons fonctionnalisés . . . . .	83
5.14	Taux de fonctionnalisation de nos échantillons . . . . .	84
5.15	Spectre d'absorption infrarouge de nos échantillons fonctionnalisés . . . . .	85
5.16	Variation des pics infrarouges en fonction du taux de fonctionnalisation . . . . .	87
5.17	Résonnances de Fano selon deux modèles de couplages . . . . .	92

5.18	Comparaison entre la conductivité optique d'une bicouche native et une monocouche fonctionnalisée . . . . .	93
B.1	Exemple de fonctionnement du filtre de Hampel . . . . .	116
B.2	Filtre Hampel appliqué sur un spectre Raman de graphène . .	118
B.3	Code Python implémentant un filtre de Hampel . . . . .	118
C.1	Exemple de détermination du type de couches pour chaque région d'un échantillon . . . . .	119
D.1	Image STM de la structure hexagonale du graphène . . . . .	121
D.2	Transformée de Fourier de l'image de STM du graphène . . . .	122
D.3	Image STM filtrée par FFT de la structure hexagonale du graphène . . . . .	123
D.4	Plateaux atomiques du substrat de cuivre . . . . .	123
D.5	Domaine de croissances de graphène mis en évidence par le patron de moiré . . . . .	124
D.6	Décompte des greffons de 3 régions différentes . . . . .	125
D.7	Décompte des greffons pour une région où on voit le patron de moiré . . . . .	126
D.8	Décompte des greffons pour une région où on observe un dédoublement de la topographie . . . . .	126
D.9	Décompte des greffons sur une région, et détails sur une sous-région . . . . .	127
D.10	Décompte des greffons sur une région . . . . .	128
D.11	Décompte des greffons sur une région composite . . . . .	128
D.12	Disparition de greffons suite à une observation prolongée de la même région . . . . .	130
D.13	Image STM d'un greffon . . . . .	131



## LISTE DES ÉQUATIONS

2.1	Vecteurs élémentaires du graphène . . . . .	8
2.2	Vecteurs élémentaires du réseau réciproque du graphène . . .	9
2.3	Norme des vecteurs élémentaires du super-réseau d'une bicouche . . . . .	15
2.4	Relations entre la densité de défauts, la distance moyenne entre les défauts et le taux de fonctionnalisation . .	16
2.5	Position du pic G en fonction du nombre de couches . . . . .	20
2.6	Rapport D/G en fonction du taux de fonctionnalisation . . .	22
2.7	Angle de commensuration critique l'amplification Raman de bicouches . . . . .	26
2.8	Conductivité de Drude . . . . .	27
2.9	Réflectance et transmittance d'une couche mince . . . . .	27
2.10	Partie réelle de la conductivité de Drude . . . . .	27
5.1	Taux de fonctionnalisation en fonction de l'exposition . . . .	72
5.2	Conductivité de Drude avec un terme de perturbation . . . .	91
5.3	Termes de perturbation pour deux types de couplage . . . .	91
A.1	Modèle du rapport D/G en fonction du taux de fonctionnalisation . . . . .	113



## ABRÉVIATIONS

<b>0D</b>	Zéro-dimensionnel
<b>1D</b>	Unidimensionnel
<b>2D</b>	Bidimensionnel
<b>3D</b>	Tridimensionnel
<b>Å</b>	Angstrom ( $1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$ )
<b>ACN</b>	Acétonitrile
<b>AFM</b>	Microscopie à force atomique ( <i>Atomic force microscopy</i> )
<b>APS</b>	Persulfate d'ammonium ( <i>Ammonium persulfate</i> )
<b>CVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Chemical vapor deposition</i> )
<b>DDQ</b>	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
<b>diazonium</b>	Tétrafluoroborate de 4-Bromobenzenediazonium
<b>eV</b>	Électron-volt ( $1 \text{ eV} = 1.602 \text{ } 18 \times 10^{-19} \text{ J}$ )
<b>FFT</b>	Transformée de Fourier ( <i>Fast Fourier transform</i> )
<b>IPA</b>	Isopropanol
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>M</b>	Molaire ( $\text{mol L}^{-1}$ )
<b>PMMA</b>	Polyméthacrylate de méthyle ( <i>Polymethyl methacrylate</i> )
<b>ppb</b>	Partie par milliard ( <i>Parts per billion</i> )
<b>Rapport D/G</b>	Rapport entre l'intensité des pics D et G du spectre Raman du graphène
<b>RIE</b>	Gravure par ions réactifs ( <i>Reactive-Ion Etching</i> )
<b>rpm</b>	Révolution par minute
<b>sccm</b>	Centimètre cube standart par minute ( <i>Standard cubic centimeters per minute</i> )
<b>STM</b>	Microscopie par effet tunnel ( <i>Scanning tunneling microscopy</i> )
<b>u.arb.</b>	Unité arbitraire
<b>XPS</b>	Spectroscopie photoélectronique X ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )





## NOTATION

$A, B, r_A, r_S$	Constantes empiriques du modèle de Cançado <i>et al.</i> (Voir section A)
$a$	Paramètre de maille du graphène ( $a = \sqrt{3} \cdot a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ )
$a_0$	Espace entre deux atomes de carbone dans le graphène ( $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$ )
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	Vecteurs élémentaires dans l'espace réel
$\alpha$	Constante de structure fine ( $\alpha \approx \frac{1}{137}$ )
$\frac{\text{Br}}{\text{C}}$	Rapport des aires des pics du brome 3d et du carbone 1s du spectre XPS du graphène
$b$	Paramètre du réseau réciproque ( $b = \frac{4\pi}{3a}$ )
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$	Vecteurs élémentaires dans l'espace réciproque
$C$	Concentration de la solution fonctionnalisante
$c$	Amplitude complexe du mouvement d'un oscillateur
$c_0$	Vitesse de la lumière dans le vide ( $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ )
D, D', 2D, G, R, R', Z	Bandes visibles sur le spectre Raman du graphène (Voir section 2.3.1)
$dx$	Différentielle de la variable $x$
$\Delta x$	Variation, décalage entre deux évaluations de $x$
$E$	Exposition au fonctionnalisant
$E_{\text{laser}}$	Énergie des photons d'un laser ( $E_{\text{laser}} = \frac{hc_0}{\lambda_{\text{laser}}}$ )
$e$	Charge élémentaire ( $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )
$e$	Nombre d'Euler ( $e = 2.71828$ )
$\Gamma, M, K$	Points à haute symétrie de zone de Brillouin du graphène. (Voir section 2.1.2)
$\gamma$	Constante caractéristique du modèle de fonctionnalisation (Voir section 5.2.1.1)
$h$	Constante de Planck ( $h = 6.626\,07 \times 10^{-34} \text{ J s}$ )
$\hbar$	Constante de Planck réduite ( $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\,57 \times 10^{-34} \text{ J s}$ )

$i$	Nombre imaginaire ( $i^2 = -1$ )
$\frac{I_D}{I_G}$	Rapport D/G
$\frac{I_{G,2L}^*}{I_{G,2L}}$	Rapport de l'intensité du pic G du spectre Raman du graphène d'une bicouche amplifiée sur celui d'une bicouche non-amplifiée
$k$	Une constante de proportionnalité
$L_D$	Distance moyenne entre les défauts
$\Lambda$	Perturbation normalisée à un oscillateur causée par la présence d'un second
$\lambda$	Intensité de la perturbation à un oscillateur causée par la présence d'un second
$\lambda_{\text{laser}}$	Longueur d'onde des photons d'un laser
$m_e$	Masse de l'électron ( $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ )
$n_C$	Densité surfacique d'atomes de carbone dans le graphène ( $n_C = 3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )
$n_D$	Densité de défauts
$n_e$	Densité d'électrons libres dans un matériau
$n_l$	Nombre de couches de graphène superposées
$n_s$	Indice de réfraction réel du substrat
$\nu_F$	Vitesse de Fermi du graphène ( $\nu_F \approx 1 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ )
$\omega$	Fréquence angulaire du champ électrique (des photons) interagissant avec un matériau
$\omega_2$	Fréquence de résonnance du deuxième oscillateur
$\omega_G$	Position du pic Raman G
$\pi$	Constante du cercle ( $\pi = 3.14159$ )
$\mathbf{q}$	Vecteur élémentaire dans l'espace réciproque du super-réseau d'une bicouche de graphène
$R$	Réflectance d'un échantillon
$\sigma$	Conductivité complexe d'un matériau
$\sigma_0$	Conductivité complexe d'un matériau pour un champ constant
$T$	Transmittance d'un échantillon
$t$	Temps de trempage
$\tau$	Temps caractéristique entre deux collisions inélastiques d'un électron libre sur un noyau

$\tau_2$	Temps caractéristique d’amortissement du second oscillateur
$\Theta$	Taux de fonctionnalisation
$\Theta_C$	Taux de fonctionnalisation critique maximisant l’intensité du rapport D/G
$\Theta_{\text{sat}}$	Taux de fonctionnalisation de saturation
$\theta$	Angle de commensuration
$\theta_C$	Angle de commensuration critique menant à une amplification Raman
$x$	Une variable scalaire nommée $x$
$\mathbf{x}$	Un vecteur nommé $x$
$\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$	Vecteurs unitaires en direction $x$ et $y$ respectivement
$ \mathbf{x} $	Norme du vecteur $\mathbf{x}$
$\text{Re}[x]$	Partie réelle de la variable $x$



## REMERCIEMENTS

La recherche scientifique est un travail de longue haleine qu'il est difficile d'accomplir seul. J'aimerais donc prendre un moment pour remercier tous ceux qui m'ont accompagné au cours de ma maîtrise, et sans lesquels le présent mémoire n'existerait pas.

En premier lieu, j'aimerais remercier mon directeur de maîtrise, Richard Martel, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son groupe de recherche et avoir supervisé mes travaux. Sa compréhension sans égale des différents sujets que nous abordions a couramment inspiré ma réflexion et amené des solutions aux divers écueils scientifiques rencontrés lors des trois années qu'a duré ma maîtrise. Grâce à lui, j'ai pu vivre une expérience pédagogique inoubliable qui a fait de moi un meilleur scientifique.

J'aimerais aussi donner des remerciements bien sentis à Pierre Lévesque, qui m'accompagnait sur une base plus quotidienne dans mes travaux. Il a été un excellent soutien, m'encourageant lorsque je rencontrais des difficultés, et me fournissant de nombreux commentaires constructifs. De plus, il m'a transmis une foule de connaissances variées ; des trucs que l'on ne retrouve pas dans les manuels et que seul celui avec une expérience pratique du travail avec les équipements peut savoir. Enfin, son rire et sa bonne humeur étaient probablement le soleil de notre groupe de recherche.

J'aimerais remercier tous ceux qui m'ont appris les différentes techniques que j'ai employées au cours de mes recherches : Étienne Gaufrès et Nicolas Cottonye pour la spectroscopie Raman et l'imagerie RIMA, Richard Martel et Minh Nguyen pour la spectroscopie infrarouge, Pierre Lévesque pour l'imagerie STM et les montages à vide, Christophe Clément du LMF, pour le travail en salle blanche, et Minh Nguyen, pour le transfert et la fonctionnalisation du graphène.

J'aimerais remercier Minh Nguyen, Saman Choubak et Dhan Cardinal pour la synthèse du graphène qui a été utilisé pour mes recherches. J'aimerais aussi remercier de nouveau Minh Nguyen, ainsi que William Courchesne, pour l'étude systématique du processus de fonctionnalisation du graphène qu'ils ont effectuée : c'est un processus extrêmement laborieux, mais qu'ils ont réalisé avec rigueur, me fournissant un excellent ensemble de données qui a été crucial à une partie de mon analyse. Enfin, j'aimerais remercier Bruno Rousseau, notre collaborateur du groupe de Michel Côté, qui a formulé le modèle au cœur du présent mémoire,

ainsi que François Lapointe et, pour la cinquième fois, Minh Nguyen, qui avaient commencé sa vérification expérimentale et dont les travaux ont été le point de départ des miens.

J'aimerais enfin remercier tous les autres membres de notre groupe de recherche que je n'ai pas encore nommé, pour avoir été des collègues agréables, amicaux et stimulants : Alexandre Favron, Anne-Laurence Phaneuf, Carl Charpin, Charlotte Allard, Delphine Bouilly, Joël Legendre, Natasha Shoghi, Nathalie Tang, Philippe Gagnon et Raffaella Nascimento.

J'aimerais remercier au passage Prof. Michael S. Arnold, un collaborateur de l'Université du Wisconsin-Madison, qui nous a fourni quelques échantillons de graphène monocristallin de très haute qualité, afin de pouvoir expérimenter quelque peu avec ceux-ci.

Enfin, j'aimerais remercier les superviseurs des trois stages en recherche que j'ai effectués au cours de mon baccalauréat en physique : François Schiettekatte, Luc Stafford et Victor Zacek. C'est l'excellente expérience de recherche que j'ai eue sous leur supervision qui m'a motivé à poursuivre mes études en recherche au cycle supérieur, et d'entreprendre cette maîtrise. De plus, l'expérience et les connaissances acquises lors de ces stages m'auront été utiles lors de cette maîtrise.

Plusieurs organismes et organisations ont été importants pour l'accomplissement de mes recherches, et j'aimerais souligner ici leur contribution :

- Premièrement, l'Université de Montréal, qui a été une institution d'enseignement exceptionnelle, autant par la qualité de son programme de physique et de ses professeurs et chercheurs, que par la richesse de sa vie étudiante, sociale, et culturelle.
- À cet effet, j'aimerais aussi remercier la PHYSUM et la FAÉCUM pour l'organisation de tous ces événements qui m'ont permis de me divertir, relaxer, ou autrement me changer les idées. De plus, grâce à l'implication que j'y ai faite, je me suis découvert de nouveaux intérêts et aspects de ma personnalité. Grâce à eux, je suis maintenant une personne plus accomplie.
- J'aimerais aussi remercier les gouvernements du Québec et du Canada pour le soutien financier qu'ils m'ont accordé au cours de mes études, à travers le *Programme de bourse de maîtrise du Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies* (B1 – FRQNT), le *Programme de bourses d'Études Supérieures du Canada au niveau de la maîtrise du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada* (BESC M – CRSNG) et le programme d'*Aide Financière aux Études du Québec* (AFÉ). J'aimerais aussi

remercier de nouveau mon directeur de recherche, Richard Martel, pour les suppléments à ces bourses qu'il m'a accordés.

- J'aimerais remercier de nouveau le CRSNG, pour leur financement du groupe de recherche Martel, à travers leur *Programme de subventions à la découverte* (SD – CRSNG), grâce auquel les activités de recherche de notre groupe sont possibles.
- Merci au Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointes (RQMP) pour l'organisation de leurs Grandes Conférences annuelle, ainsi qu'à leur division étudiante, le RQÉMP, pour l'organisation annuelle de leur école d'été. Ces deux événements m'ont permis, d'année en année, de rencontrer des collègues de partout à travers le Québec et d'échanger avec eux, le tout, dans une ambiance joyeuse et festive.
- Merci aux responsables et organisateurs de Thèsez-Vous et de la Station Biologique des Laurentides, qui m'ont fourni de lieux de quiétude et de productivité incroyables pour la rédaction académique. Plus de la moitié de ce mémoire a été écrit lors de séjours de rédaction auprès de l'un ou l'autre de ces organismes. J'aimerais au passage remercier le FICSUM, dont le soutien financier, par leur *Fonds d'Aide aux Projets d'Étude* (FAPE), a facilité ma participation à ces séjours.
- Enfin, merci au personnel du Canadian Light Source et de l'Université de la Saskatchewan pour leur accueil chaleureux et leur expertise lors de notre visite là-bas pour y effectuer des mesures avec leur synchrotron. Mentionnons d'ailleurs le soutien financier qu'ils m'ont accordé pour ma visite de leurs installations par leur *CLS Graduate and Post-Doctoral Student Travel Support Program*.

Évidemment, je n'aurais pu en arriver là sans ma famille, qui me soutient depuis toujours. En premier lieu, mes parents, Luc Belleville et Marie-Christine Aymong, qui ont tout fait pour favoriser mes études et mon épanouissement au cours des 26 dernières années. Sans eux, je n'en serais pas là aujourd'hui, je serais certainement moins heureux, et pour cela, je leur en serai toujours reconnaissant. Un remerciement particulier à ma mère pour l'aide à la relecture et à la correction orthographique de ce mémoire. J'aimerais aussi remercier mon frère, Julien Aymong, qui est mon premier complice de vie.

Enfin, je ne peux passer sous silence l'apport à ma vie de tous mes amis. Je ne peux les énumérer tous ici, mais je veux quand même mentionner que si j'ai une vie en dehors de l'université, c'est bien grâce à eux, et que si aujourd'hui je suis heureux et sain d'esprit, c'est grâce à leur présence, leur humour, leurs conseils, leurs encouragements ainsi que toutes les sorties et folies que nous avons faits ensemble.





# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

### 1.1 Mise en contexte

Le graphène est un des matériaux les plus mythiques de la physique moderne. En effet, ses propriétés extraordinaires permettent de lui imaginer des centaines d'applications différentes, chacune révolutionnant leurs domaines respectifs. Notons, pour ne nommer que celles-là :

1. Sa résistivité électrique très faible, de l'ordre de  $1 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$  à température pièce [2] (soit inférieur à la résistivité du cuivre,  $1.68 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ , [3] le conducteur le plus couramment utilisé<sup>1</sup>).
2. Son extrême minceur, chaque couche n'étant épaisse que de  $3.35 \text{ \AA}$ . [4]
3. Sa transparence, une couche de graphène ne coupant que 2.3% de la lumière visible qui la traverse. [5]
4. Sa résistance mécanique, de 130 GPa [6] (soit plus de 43x la résistance du Kevlar, 3 GPa, [7] un des matériaux les plus résistants connus).
5. Sa flexibilité.

On pourrait ainsi construire avec du graphène des structures autant, sinon beaucoup plus robustes que ce qu'on peut construire actuellement, tout en étant beaucoup plus minces et légères. On pourrait construire des dispositifs électroniques transparents et flexibles. [8] Enfin, on pressent des applications au graphène dans les panneaux solaires [9] et dans le stockage électrique. [10]

Ces propriétés sont d'autant plus extraordinaires que, contrairement à la plupart des matériaux modernes (des composites à la structure et la composition complexe spécifiquement ajustée pour optimiser ses propriétés) la structure et la composition du graphène est excessivement simple. En effet, le graphène n'est composé que d'atomes de carbone, arrangés en une structure hexagonale d'un seul atome d'épais. [4] L'extrême simplicité de sa structure a permis une étude et une compréhension théorique sans égale du graphène, une étude entamée dès 1947 par

---

<sup>1</sup>L'argent a une résistivité légèrement meilleure, et est le métal connu avec la plus faible résistivité. Néanmoins, pour la plupart des applications, le cuivre est préféré étant donné son coût nettement inférieur.

P. R. Wallace, qui a calculé sa structure de bande électronique [11] lors d'un bref séjour à l'Université de Montréal en 1943-1944.<sup>2</sup>

Le graphène est aussi la structure de base de plusieurs autres matériaux : lorsqu'on le replie sur lui-même en sphère, on obtient le buckminsterfullerène ( $C_{60}$ ), une structure 0D. [13] Lorsqu'on le replie en tube, on obtient des nanotubes de carbones, une structure 1D. [14] Le graphène lui-même est une structure 2D. Enfin, lorsqu'on empile plusieurs couches l'une par dessus l'autre, on obtient le graphite, une structure 3D. [15] Toutes ces substances ont leurs propriétés propres, parfois bien différentes du graphène, néanmoins, nous en apprenons beaucoup sur ces matériaux à partir de la simple structure du graphène.

Bien que l'on savait depuis longtemps que le graphite était constitué de feuilles de graphène, en isoler une seule couche est loin d'être trivial. En fait, au début, certains calculs théoriques menaient même à croire qu'une telle structure serait instable lorsque prise isolément ! [16] Ce n'est que 57 ans après les études théoriques de Wallace que le graphène fut expérimentalement isolé et étudié par Novoselov et Geim, grâce à la fameuse technique du « Scotch-Tape ». [17] Ces travaux leur ont valu le prix Nobel de physique de 2010.

Depuis, des centaines de chercheurs partout à travers le monde se sont intéressés au graphène, et des milliers de papiers sur le sujet ont été publiés, décortiquant cet extraordinaire matériau sur toutes ses coutures. Certains ont concentré leurs recherches sur la synthèse du graphène, et d'autres, sur ses applications potentielles.

Enfin, plusieurs se sont concentrés sur la caractérisation et l'altération de ses propriétés. Mes recherches, présentées dans ce mémoire, s'inscrivent dans cette lignée.

## 1.2 Problématique et objectifs de la recherche

Bien que le graphène soit bien compris théoriquement, plusieurs zones d'ombres subsistent en pratique. En effet, le système le mieux compris est le graphène pur, lorsque pris isolément, sans aucun défaut ni altération. En pratique, particulièrement dans le domaine de l'électronique, il est désirable de modifier volontairement le graphène, de manière contrôlée, afin d'en altérer les propriétés.

Or, les systèmes de graphène altéré sont encore mal compris. Plus spécifiquement, bien que l'on sache depuis un certain moment l'effet d'impuretés ou de défauts sur

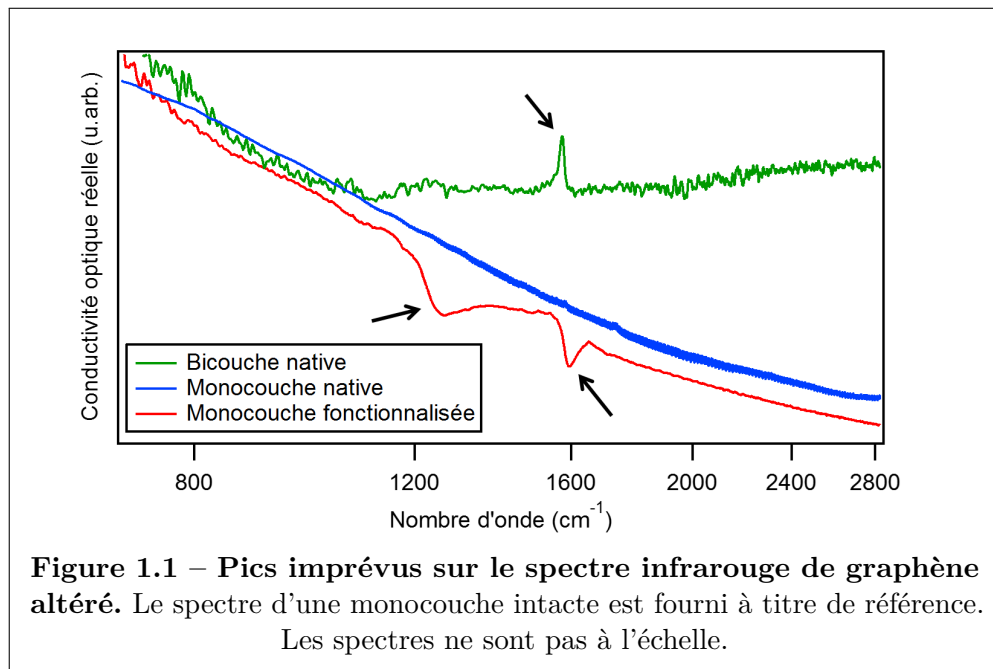
---

<sup>2</sup>Ces travaux avaient été menés dans le cadre des toutes premières recherches portant sur l'énergie nucléaire, [12] des recherches qui, à l'époque, étaient ultra-secrètes, étant donné l'intérêt militaire évident de cette nouvelle forme d'énergie.

certaines propriétés du graphène, les mécanismes donnant naissance à ces effets restent mystérieux.

Dans le cadre de cette maîtrise, mes recherches ont été concentrées sur les propriétés infrarouges du graphène. L'étude de l'activité infrarouge des matériaux est intéressante pour diverses applications, mais l'optique infrarouge est actuellement très laborieuse. Des détecteurs, lentilles et filtres infrarouges sont difficiles à fabriquer et peu efficaces. Pourtant, c'est dans ce domaine de fréquence que la lumière pénètre le plus profondément dans le corps humain. [18] Un bon contrôle de l'optique infrarouge permettrait d'imaginer des applications permettant d'observer ou de traiter des problèmes à l'intérieur du corps des patients de manière non-invasive.

Le spectre infrarouge du graphène est très peu étudié, et avec raison. Comme nous l'expliquerons à la section 2.3.2.3 plus loin, le spectre infrarouge du graphène pur ne devrait comporter aucun signal intéressant. Même lorsqu'il est altéré, des calculs théoriques amenaient à croire qu'aucun signal particulier ne devrait être observé.



Pourtant, il a récemment été découvert que ce n'était pas du tout le cas. Lorsqu'on prend une bicouche de graphène, [19] ou encore, lorsqu'on l'attaque chimiquement, [20] des pics imprévus, et très forts, deviennent visibles dans son spectre infrarouge, comme on peut voir ces pics à la figure 1.1.

Ces pics mystère demandent explication ! Et c'est exactement cela l'objectif de ce

mémoire, trouver une explication à cette activité infrarouge dans le graphène.

### 1.3 Plan du mémoire

Réussir à répondre à cet objectif requiert l’accomplissement de nombreux objectifs secondaires. Pour y arriver, voici les grandes lignes de la structure de ce mémoire :

Dans un premier temps, le chapitre 2 présente la théorie nécessaire pour une bonne compréhension du (très riche) sujet qu’est le graphène. Un soin particulier a été apporté à bien expliquer, voire même vulgariser, certains points plus complexes, afin que le lecteur puisse comprendre plus rapidement et plus facilement.

Ensuite, le chapitre 3 présente l’hypothèse de travail de ce mémoire, en détaillant un modèle capable d’expliquer la présence et le comportement des pics infrarouges mystérieux. La méthodologie expérimentale utilisée pour vérifier cette hypothèse est présentée au chapitre 4, et enfin, les résultats et leur analyse sont présentés au chapitre 5.

Mes recherches se sont concentrées sur deux types de graphène bien précis : les bicouches de graphène, et les monocouches fonctionnalisées. Or, la plupart des défis, méthodes et difficultés rencontrées dans l’étude de ces deux types de graphène étaient substantiellement différents d’un type à l’autre. Pour cette raison, ces trois derniers chapitres ont été séparés en trois grandes sous-sections. La première concerne ce qui est commun à ces deux types de graphènes. La seconde se rapporte spécifiquement aux bicouches de graphène, et la troisième, au graphène fonctionnalisé.

Néanmoins, la démarche générale de ces deux études est similaire. Premièrement, il était nécessaire de synthétiser les échantillons à étudier. Ensuite, il fallait caractériser nos échantillons, c’est-à-dire, quantifier dans quelle mesure ils étaient altérés relativement à une monocouche de graphène. Pour une bicouche, cela veut dire mesurer la force du couplage entre nos deux couches, alors que pour le graphène fonctionnalisé, cela veut dire déterminer le taux de greffage.

Cette caractérisation mènera d’ailleurs à certaines conclusions bien à elles, intéressantes en soi, indépendamment de l’objectif principal de ce mémoire. En effet, nous déterminons quels sont les principaux obstacles à un bon couplage entre les couches d’une bicouche, et comment s’en débarrasser. Nous déterminons aussi une méthode permettant de bien contrôler le taux de greffage, nous permettant de synthétiser des échantillons au taux de greffage de notre choix. Enfin, nous avons aussi conclu que la technique de mesure que nous utilisions antérieurement pour

mesurer le taux de greffage n'était pas fiable, et avons trouvé une technique de remplacement beaucoup plus précise.

Une fois nos échantillons synthétisés et caractérisés, nous passons au nœud du sujet, c'est-à-dire l'étude de leur spectre infrarouge. Nous observons l'évolution de ce spectre en fonction des échantillons, et nous comparons nos mesures avec les prédictions de notre modèle.

Pour terminer, un bref rappel des contributions scientifiques apportées par ce mémoire est fait au chapitre 6. Des parallèles avec des publications récentes touchant des sujets connexes sont tracés. Enfin, des perspectives pour des travaux futurs sont présentées.



## CHAPITRE 2

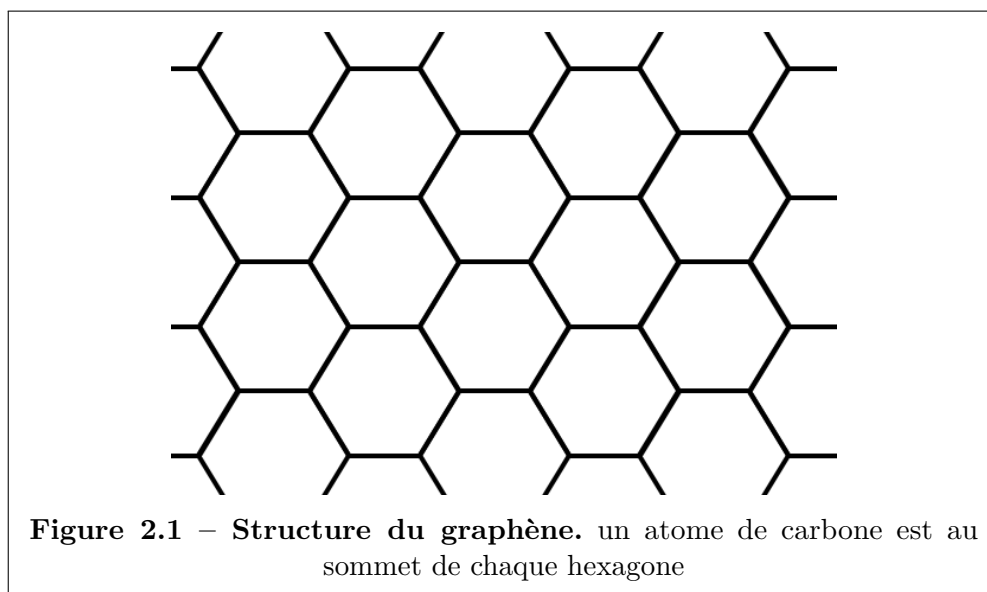
### THÉORIE

Avant de s'attaquer au cœur de ce mémoire, il est important de bien introduire le sujet à l'étude.

Dans un premier temps, nous décrirons la structure et les caractéristiques physiques du graphène lui-même. Ensuite, nous verrons quelques méthodes par lesquelles il est possible de modifier le graphène. Enfin, nous ferons un survol des différentes techniques de caractérisation du graphène qui ont été employées pour ce mémoire, en particulier de la spectroscopie infrarouge.

#### 2.1 Caractéristiques physiques du graphène

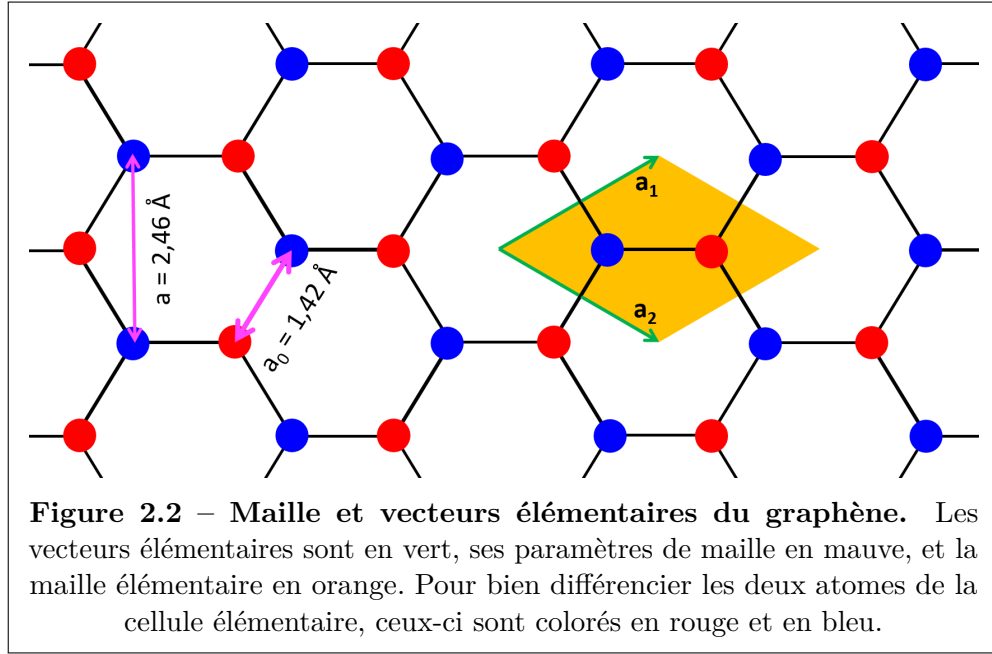
##### 2.1.1 Structure physique



Le graphène est une feuille d'un seul atome d'épais de carbone. Ces atomes sont organisés dans un patron hexagonal, que l'on appelle aussi « nid d'abeille ». On peut voir cette structure à la figure 2.1. Ces atomes sont espacés de  $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$ .

Chacun des atomes de carbones partageant 3 liens chimiques, cela implique que ses orbitales sont d'hybridation  $sp^2$ . [4]

### 2.1.2 Réseau de Bravais et zone de Brillouin



Dans l'espace réel, le réseau de Bravais du graphène est de type hexagonal, avec deux atomes par maille élémentaire. [4] Son paramètre de maille est  $a = \sqrt{3} \cdot a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ . Ses vecteurs élémentaires sont

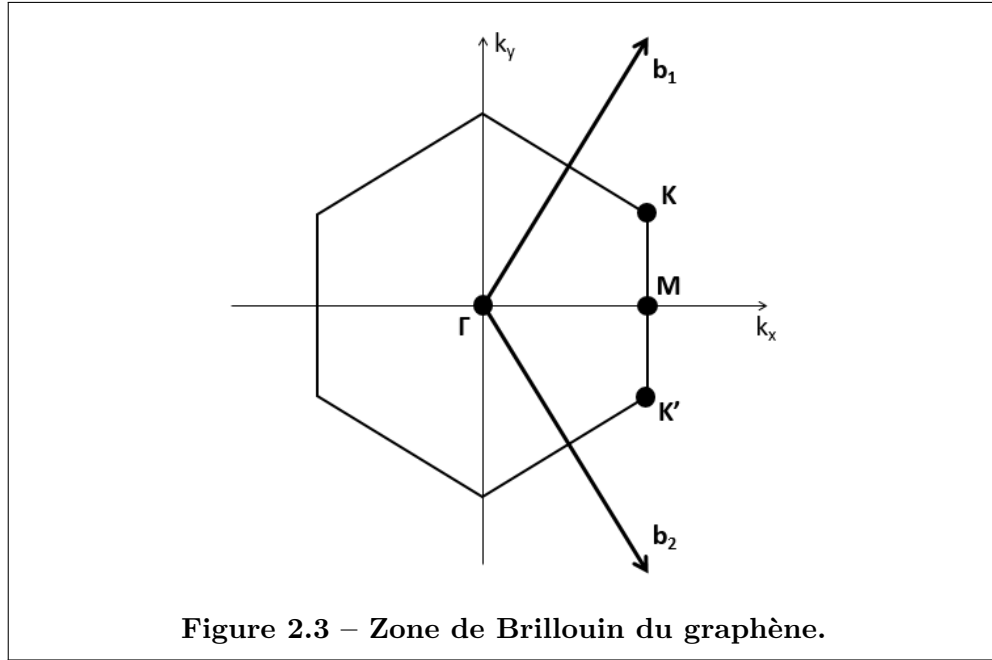
$$\mathbf{a}_1 = \frac{3a_0}{2} \left( \hat{\mathbf{x}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{\mathbf{y}} \right), \quad (2.1a)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{3a_0}{2} \left( \hat{\mathbf{x}} - \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{\mathbf{y}} \right). \quad (2.1b)$$

On peut voir la maille élémentaire du graphène et ses caractéristiques importantes à la figure 2.2.

Dans l'espace réciproque, la zone de Brillouin correspondant à un réseau de Bravais hexagonal forme aussi un hexagone, [21] et le paramètre de maille du





**Figure 2.3 – Zone de Brillouin du graphène.**

réseau réciproque est  $b = \frac{8\pi}{3a_0}$ . [4] Ses vecteurs élémentaires sont

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0} (\hat{\mathbf{k}}_x + \sqrt{3}\hat{\mathbf{k}}_y) , \quad (2.2a)$$

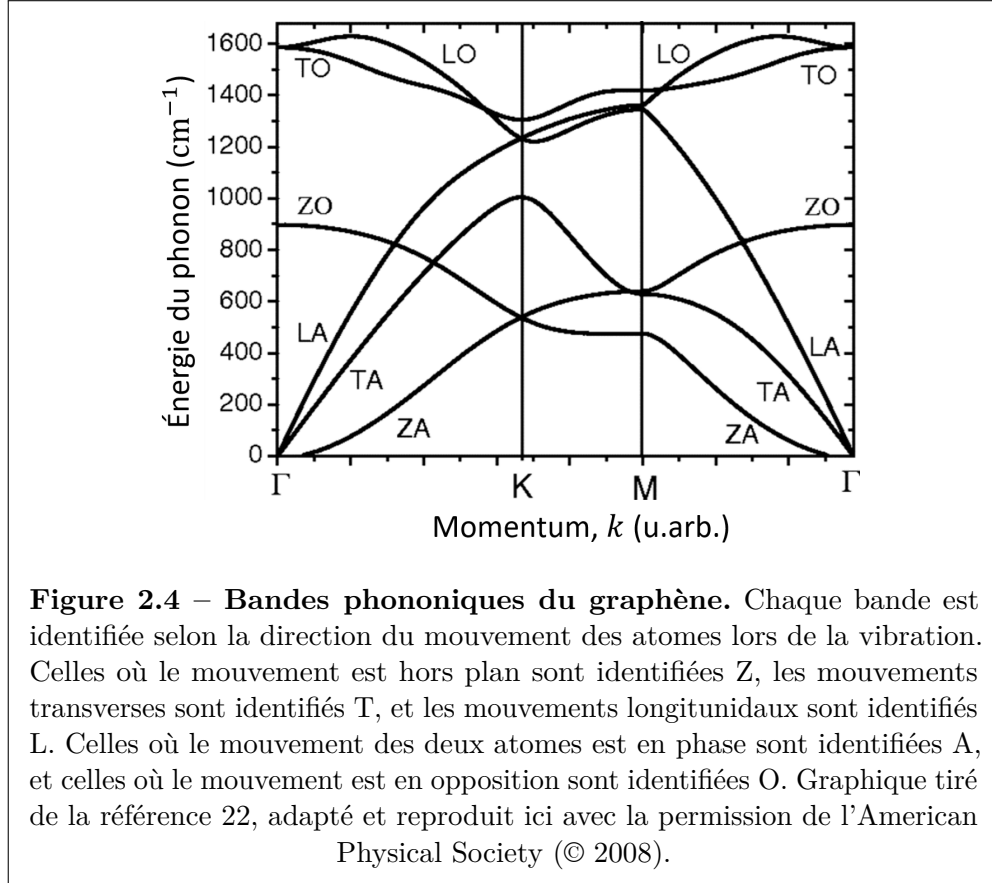
$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0} (\hat{\mathbf{k}}_x - \sqrt{3}\hat{\mathbf{k}}_y) . \quad (2.2b)$$

On désigne 4 points importants de haute symétrie dans le réseau réciproque [4] :

- Le point  $\Gamma$  : Il est situé à l'origine, au centre de l'hexagone. Ses coordonnées sont  $\mathbf{\Gamma} = 0$ .
- Les points  $M$  : Ils sont situés au milieu des côtés de l'hexagone, à distance  $|\mathbf{M}| = \frac{2\pi}{3a_0}$  de l'origine. Un point  $M$  est situé aux coordonnées  $\mathbf{M} = \frac{2\pi}{3a_0} \hat{\mathbf{k}}_x$ .
- Les points  $K$  : Ils désignent les sommets de l'hexagone, et sont situés à distance  $|\mathbf{K}| = \frac{8\pi}{9a_0}$  de l'origine. S'il est nécessaire de différencier deux sommets adjacents, on les désigne  $K$  et  $K'$ , en alternance. Un point  $K$  est situé aux coordonnées  $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a_0} \left( \hat{\mathbf{k}}_x + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{\mathbf{k}}_y \right)$ .

On peut voir la zone de Brillouin du graphène et ses caractéristiques importantes à la figure 2.3.

### 2.1.3 Structures de bande des phonons



Comme n’importe quel matériau cristallin, le graphène admet l’existence de modes vibrationnels, les phonons. [4] Toutefois, seuls des phonons avec certains couples d’énergie-moment<sup>1</sup> sont permis. La relation de dispersion d’un matériau décrit ces modes permis, qui sont confinés le long d’un certain nombre de bandes. Il y a autant de bandes que de « types » de vibrations permises. [21] Dans le cas du graphène, il y en a six<sup>2</sup>; elles sont présentées à la figure 2.4.

Il existe plusieurs manières d’exciter les modes phononiques d’un matériau. Par

<sup>1</sup>Le terme « momentum » est généralement considéré un anglicisme pour le terme français « quantité de mouvement ». Nous avons néanmoins préféré son utilisation dans le présent mémoire, considérant son origine latine, ainsi que le fait qu’il est plus concis que son équivalent francophone.

<sup>2</sup>Il existe une paire de modes pour chacune des trois dimensions spatiales. Dans chacune de ces paires, un des modes est celui où les deux atomes oscillent ensemble, alors que dans l’autre mode, leurs mouvements sont en opposition. Notons que hors des lignes de haute symétrie (Γ-K-M), le mouvement des atomes dans chacune modes permis n’est plus nécessairement aligné avec une seule direction spatiale. En effet, dans ces conditions, le couplage élastique entre les atomes peut faire en sorte que certains modes oscillent plutôt dans des directions intermédiaires. Le nombre de bandes reste toutefois inchangé peu importe la valeur de  $k$ . [21]

exemple, les phonons peuvent être excités directement par un rayonnement électromagnétique, par une collision avec un électron, ou être présents naturellement par excitation thermique.

#### 2.1.4 Structures de bande des électrons

En tant que cristal, le graphène possède aussi une structure de bandes électroniques. Tout comme avec les phonons, cette structure détermine les modes permis pour les électrons à l'intérieur du graphène.

Toutefois, contrairement aux phonons, qui sont des bosons, les électrons sont des fermions, ce qui signifie qu'il ne peut y avoir que deux électrons (un de spin up et un de spin down) par état permis. Lorsqu'une bande est remplie, aucun autre électron, même s'il possède la bonne énergie, ne peut s'y ajouter.

De plus, tout matériau vient déjà avec un certain nombre d'électrons « natifs » : en effet, chaque atome ajoute au cristal autant d'électrons que son numéro atomique. Cela signifie donc qu'un certain nombre de bandes sont initialement remplies. Les électrons natifs remplissent les bandes disponibles par ordre croissant d'énergie. Le dernier niveau d'énergie rempli par les électrons natifs d'un matériau s'appelle son niveau de Fermi. Toutes les bandes situées sous le niveau de Fermi sont remplies, alors que toutes celles situées au-dessus sont vides.<sup>3</sup>

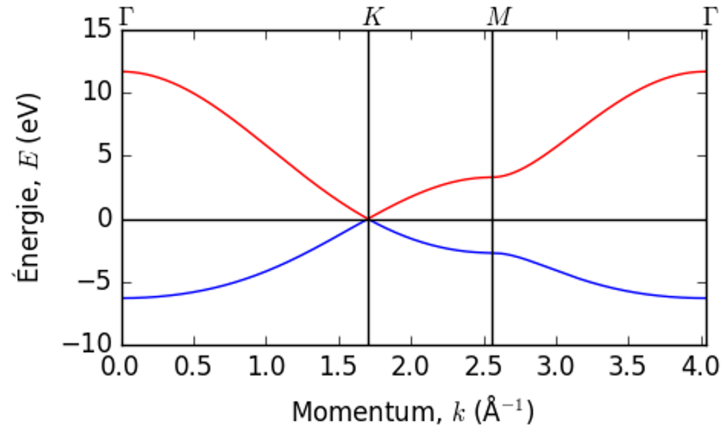
La première bande située sous le niveau de Fermi est la bande de valence, et la première bande située au-dessus de celui-ci est la bande de conduction. L'espace entre les deux bandes s'appelle le gap.<sup>4</sup>

La figure 2.5 présente les bandes électroniques du graphène proche de son niveau de Fermi. [4] on remarque que pour toutes les valeurs de  $k$  possibles, sauf à K, les deux bandes sont disjointes. À K, elles se touchent en un point, et à ce point, la relation de dispersion est linéaire, ce qui est une particularité du graphène. On appelle « cône de Dirac » cette région de la structure de bandes électroniques du graphène. À l'intérieur du cône de Dirac, la densité d'états permis est nulle à son sommet, et croît linéairement plus on s'en éloigne.

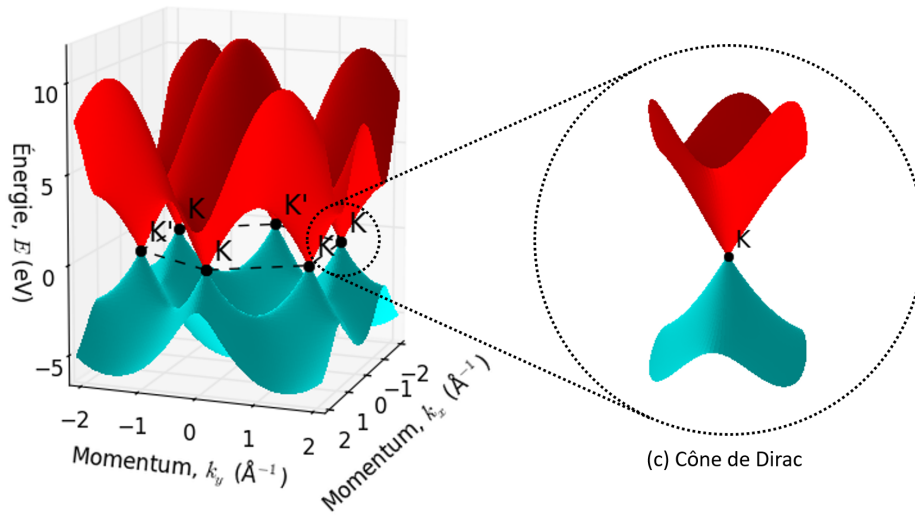
---

<sup>3</sup>Cette affirmation néglige l'effet de l'agitation thermique. Dans toutes situations réelles, où la température est non-nulle, certains électrons proches du niveau de Fermi seront naturellement excités par l'énergie thermique ambiante au-dessus du niveau de Fermi.

<sup>4</sup>Le terme français correct est « bande interdite », mais il porte à confusion avec l'utilisation normale du terme « bandes », qui désigne, en général, des états permis. Pour cette raison, l'utilisation de l'anglicisme « gap » a été préférée dans le présent mémoire.



(a) Bandes électroniques du graphène le long des axes à haute symétrie



(c) Cône de Dirac

(b) Bandes électroniques du graphène dans tout l'espace  $k$

**Figure 2.5 – Bandes électroniques du graphène.** Seules la bande de conduction (rouge) et la bande de valence (bleu) sont tracées. Par convention, l'énergie du niveau de Fermi est utilisée comme référence, et toutes les autres énergies sont situées relativement à celle-ci. Ce graphique est produit à partir des équations décrites dans la référence 4.

Normalement, les matériaux sont classifiés en deux grandes familles : les conducteurs et les isolants/semiconducteurs. Si le niveau de Fermi croise une bande, c'est un conducteur, alors que si le niveau de Fermi est dans le gap, c'est un isolant/semiconducteur. [21] or, le graphène est exceptionnel en ce sens qu'il est le cas limite entre ces deux catégories. On pourrait le voir comme un métal : bien que le niveau de Fermi ne coupe pas une bande à proprement parler, elle croise le

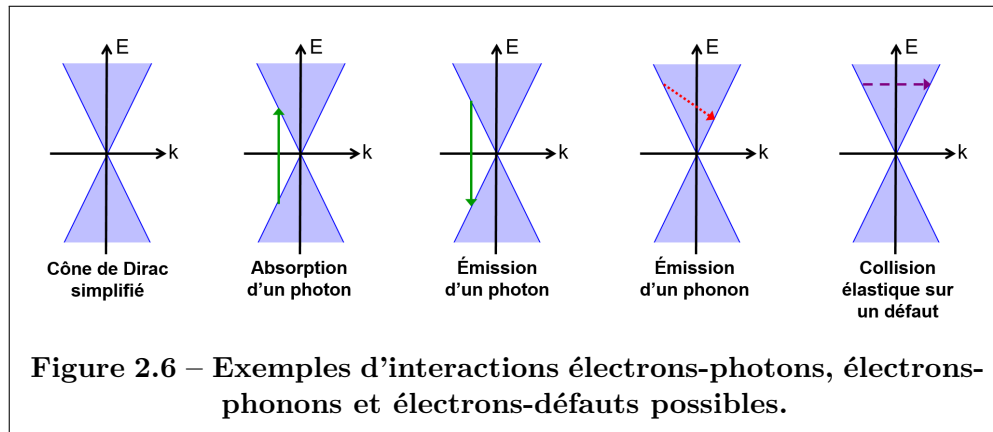
sommet du cône de Dirac. Seulement, la densité d'états permis est nulle à ce point, alors le graphène est un mauvais conducteur (sa densité d'électrons libres est nulle). Alternativement, puisque la densité d'états du graphène est nulle à son niveau de Fermi, on peut le présenter comme un semiconducteur. Par contre, le graphène n'a pas de gap, la largeur de la région où la densité d'états permise est nulle étant zéro. Puisque le graphène ne peut pas être bien classé dans les catégories usuelles, on le désigne alors par « semi-métal ».

### 2.1.5 Interaction graphène-lumière

Lorsqu'on illumine un matériau, les photons incidents peuvent interagir avec ses électrons. Ce couplage n'est efficace qu'avec les modes électroniques pouvant effectuer une transition correspondant à l'énergie du photon.

La plupart du temps, on s'intéresse à l'interaction des matériaux avec des photons de longueur d'onde visible. Il s'avère que, dans le cas du graphène, tous les modes pouvant coupler avec ces photons sont situés à l'intérieur du cône de Dirac, donc, proche du point K.<sup>5</sup>

Ainsi, il est coutumier de simplifier les choses en ne s'intéressant qu'aux électrons situés dans le cône de Dirac. Par exemple, pour visualiser les processus ayant lieu lors d'une interaction électron-photon, on utilise souvent un diagramme représentant une version schématisée du cône de Dirac.



Dans ce genre de diagrammes, les collisions sur des défauts, ainsi que l'absorption ou l'émission d'un photon ou d'un phonon se représentent comme une flèche présentant

<sup>5</sup>Puisque le graphène n'a pas de gap, il peut coupler avec n'importe quel photon d'énergie arbitrairement petite; notamment, les photons infrarouges. Plus l'énergie des photons est faible, plus leurs interactions auront lieu proche du sommet du cône de Dirac.

le mouvement de l'électron à travers l'espace momentum-énergie. Puisqu'un photon transporte de l'énergie, mais aucun momentum,<sup>6</sup> on en devine que l'absorption ou l'émission d'un photon ne résulte qu'en des mouvements strictement verticaux dans ce genre de diagrammes. Par comparaison, l'absorption ou l'émission d'un phonon peut aussi déplacer l'électron diagonalement, si le phonon en cause a du momentum. Enfin, une collision élastique ne produira que des mouvements horizontaux, puisque le momentum de l'électron sera changé, mais pas son énergie. Un exemple de ces interactions est présenté à la figure 2.6.

## 2.2 Altération du graphène

Le sujet de ce mémoire porte sur la manière dont différentes altérations du graphène en modifient les propriétés. Nous avons modifié le graphène par trois méthodes distinctes, que nous présentons ici.

### 2.2.1 Bicouches de graphène

Il est possible d'empiler deux feuilles de graphène l'une par-dessus l'autre pour obtenir une bicouche de graphène. La distance entre les couches est d'alors 3.35 Å.

Lorsque l'orientation des hexagones des deux couches est la même, on dit que la bicouche est commensurée, alors que s'il y a un angle de rotation entre les deux couches, on dit qu'elle est non-commensurée.<sup>7</sup> On compare un exemple de ces deux types de structure à la figure 2.7. On appelle cet angle de rotation l'angle de commensuration,  $\theta$ .

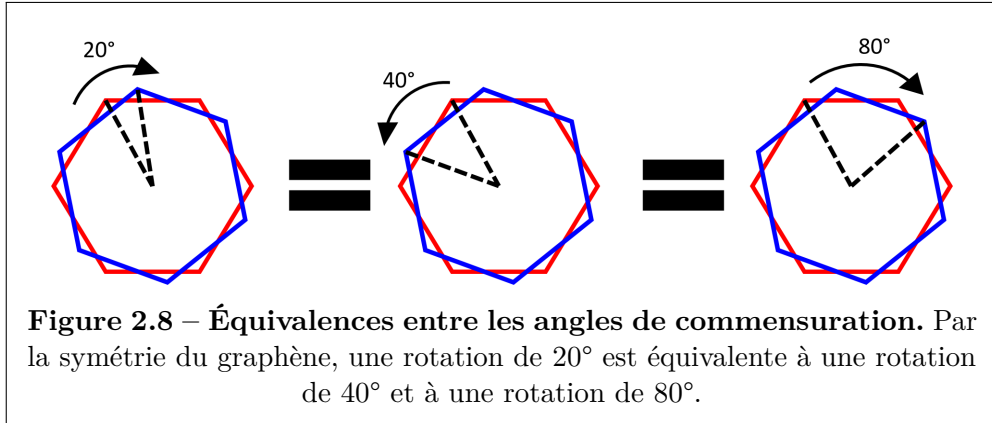
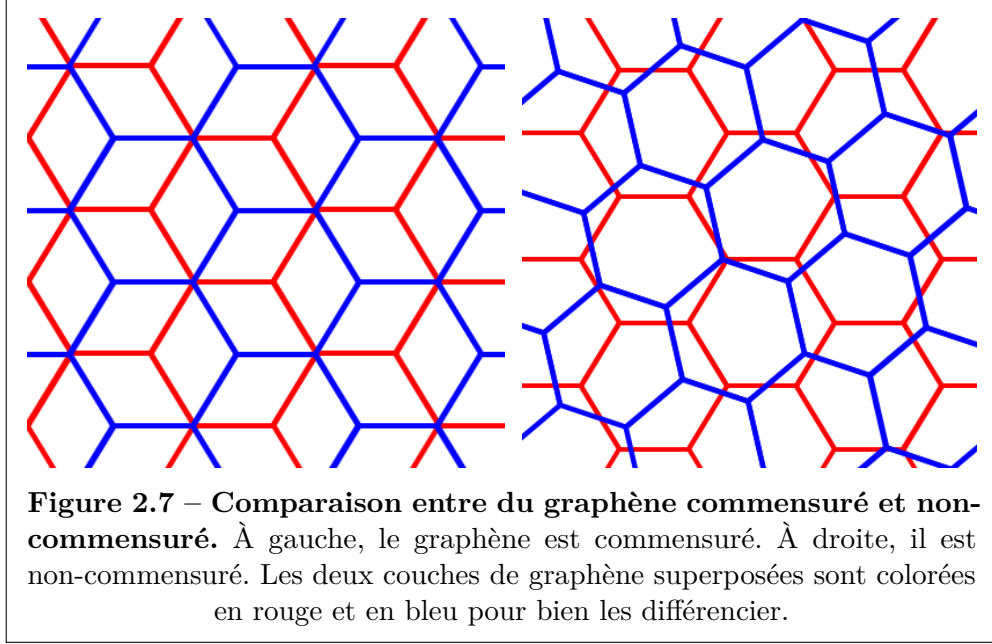
Puisque le graphène a une structure hexagonale, il possède des symétries de rotation et de réflexion d'ordre 6. Les symétries rotationnelles sont de 60° et le graphène possède 6 axes de symétrie réflexive. Ainsi, le groupe de symétrie du graphène est  $D_{6h}$ . Toutefois, cette symétrie est partiellement levée lorsqu'on a des bicouches. En effet, la symétrie résiduelle n'est plus que d'ordre 3. [23]

L'angle de commensuration peut alors être décrit par un angle de rotation entre 0° et 30°. En effet, la symétrie du graphène permet toujours de rapporter dans cet intervalle n'importe quelle rotation, comme on peut le voir à la figure 2.8.

---

<sup>6</sup>En fait, la relativité restreinte nous informe que malgré le fait qu'un photon n'ait pas de masse, il transporte tout de même un certain momentum. Toutefois, ce momentum est très faible relativement aux momentums cristallins, de telles sortes que nous considérerons que les photons ne peuvent que provoquer des mouvements strictement verticaux dans des diagrammes de bandes.

<sup>7</sup>En anglais, on désigne cela par *Twisted Bilayer Graphene* (TBLG).



De la même manière qu'une seule couche de graphène prise isolément a un réseau cristallin, une bicouche de graphène, prise dans son ensemble, a elle aussi un réseau cristallin. Par contre, la période de ce réseau est plus large que celle d'une monocouche, et sa forme exacte est déterminée par l'angle de commensuration entre les couches. [24, 25] On appelle ce réseau le « super-réseau » de la bicouche.

La forme algébrique exacte des vecteurs élémentaires  $\mathbf{q}$  du super-réseau est plutôt complexe. Leur norme, par contre, prend une forme simple [25] :

$$|\mathbf{q}(\theta)| = \frac{8\pi}{3a_0} \sin \frac{\theta}{2} = 3|\mathbf{K}| \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.3)$$

Dans l'intervalle des angles de commensuration possibles du graphène, cette

expression prend une valeur minimale de 0 à  $\theta = 0$ , et une valeur maximale de  $\frac{3(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{2}} |\mathbf{K}| \approx 0.776 |\mathbf{K}|$  à un angle de  $30^\circ$ . Nous remarquons donc que les vecteurs  $\mathbf{q}$  ont toujours une norme inférieure à celle de  $\mathbf{K}$ , et ce, peu importe l'angle de commensuration.

### 2.2.2 Fonctionnalisation du graphène

La fonctionnalisation du graphène consiste à l'attaquer chimiquement pour y attacher des molécules (des greffons), afin de modifier ses propriétés. Puisque la plupart des propriétés ainsi altérées dépendront du nombre de greffons, il est important de bien définir une métrique pour déterminer quelle quantité de greffons a été attachée au graphène.

À travers la littérature, de nombreuses métriques ont été utilisées : certains font ainsi référence à la densité des défauts ( $n_D$ ), soit, le nombre de défauts par unité de surface du graphène ; d'autres, la distance moyenne entre les défauts ( $L_D$ ).

Dans le cadre de ce document, j'utiliserai comme métrique le « taux de fonctionnalisation » ( $\Theta$ ). Le taux de fonctionnalisation est une quantité sans unité qui indique la fraction de tous les atomes de carbone du graphène auxquels un greffon a été attaché.

Ces quantités sont reliées par les équations suivantes :

$$n_D = \frac{1}{\pi L_D^2}, \quad (2.4a)$$

$$\Theta = \frac{n_D}{n_C}, \quad (2.4b)$$

où  $n_C = 3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  est la densité surfacique d'atomes de carbone du graphène. [4]

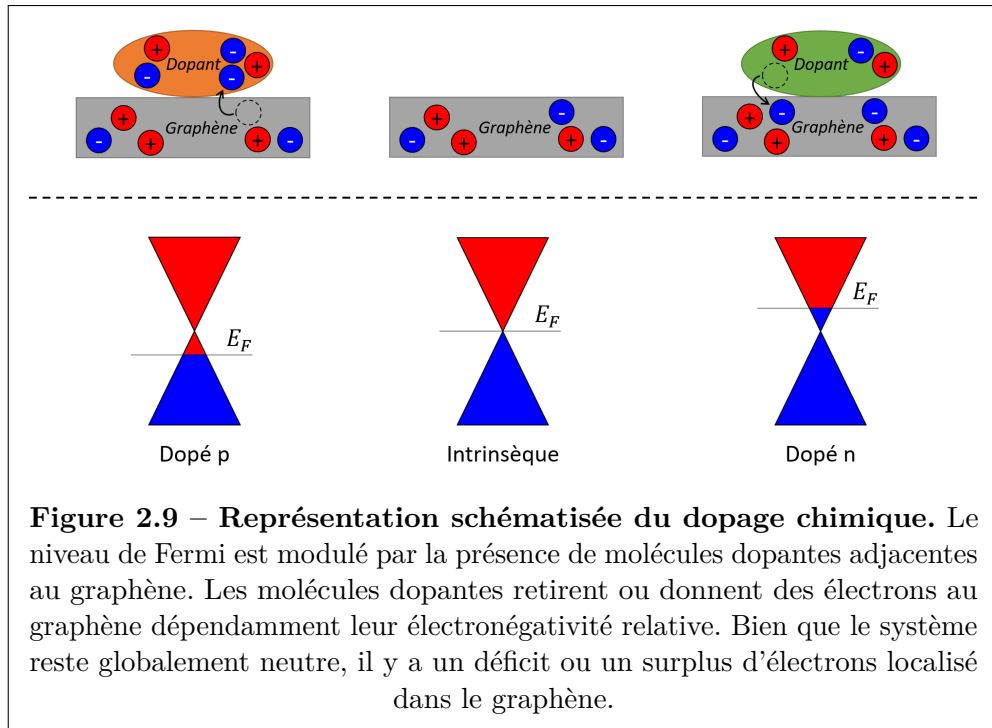
### 2.2.3 Dopage du graphène

Le niveau de Fermi d'un matériau (section 2.1.4) n'est pas immuable. En effet, il est possible de déplacer le niveau de Fermi d'un matériau : on appelle cela doper ce matériau. Lorsqu'on dope un matériau, on enlève ou ajoute des électrons, de telle sorte que le niveau de remplissage naturel des bandes électroniques soit plus élevé ou plus faible. Lorsqu'on lui ajoute des électrons, ce qui hausse le niveau de Fermi, on dit que le matériau a été dopé n. Lorsqu'on lui enlève, ce qui baisse le niveau de Fermi, on dit que le matériau a été dopé p. [26]



Le dopage peut fortement altérer le comportement des matériaux. Cet effet est au cœur de l'électronique moderne, en modulant les propriétés du silicium et du germanium, les semiconducteurs les plus couramment utilisés. [26]

Les propriétés du graphène peuvent aussi être altérées par le dopage. À son niveau de Fermi intrinsèque, la densité d'états est nulle, de telle sorte qu'il est un mauvais conducteur. Toutefois, dès qu'on dope le graphène, on se retrouve dans une région avec une densité d'états non-nulle. Le graphène se comporte alors comme un métal conventionnel<sup>8</sup> !



Il est possible de doper le graphène par une multitude de techniques, notamment, par l'application d'un champ électrique intense. [28] Toutefois, dans le cadre de cette maîtrise, nous avons choisi de procéder par dopage chimique. Le dopage chimique consiste à tremper l'échantillon dans une solution d'une molécule plus électronégative ou plus électropositive que le graphène. Lors du séchage, une partie de ces molécules resteront collées sur le graphène, et selon le cas, lui donneront ou lui retireront quelques électrons, ce qui modulera son niveau de Fermi. [29] Ce processus est illustré à la figure 2.9.

<sup>8</sup>Notons, par ailleurs, qu'à toutes fins pratiques, le graphène est toujours naturellement dopé, par son environnement adjacent. L'oxygène de l'air étant électronégatif ; le graphène sera naturellement dopé p. Un échantillon de graphène exhibe alors généralement un comportement métallique naturellement. [27]

## 2.3 Caractérisation du graphène

Après avoir altéré le graphène, il faut le caractériser, pour déterminer dans quelle mesure le graphène a été modifié. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé 4 méthodes de caractérisation différentes : la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge, la microscopie par effet tunnel (STM) et la spectroscopie par photoélectronique X (XPS).

Nous faisons ici un survol de ces différentes techniques. Pour chacune d'entre elles, nous commencerons par une brève explication de fonctionnement général de cette technique, puis nous expliquerons quels sont les résultats attendus lorsqu'elle est appliquée sur le graphène.

### 2.3.1 Spectroscopie Raman

Lorsqu'on illumine un échantillon, les photons peuvent être absorbés par un électron. Cela amène cet électron dans un état de plus haute énergie ; un état excité. La plupart du temps, l'électron excité retombera éventuellement dans son état initial sans rien faire de spécial : il émettra alors un photon de la même énergie que le photon incident.

Toutefois, une toute petite partie des électrons excités, avant de tomber, feront une collision, émettant ainsi un phonon qui partira avec une partie de son énergie. Lorsqu'il retombera, le photon réémis aura donc un petit déficit d'énergie relativement au photon incident<sup>9</sup> ! On appelle ce phénomène la diffusion Raman résonnante.<sup>10</sup>

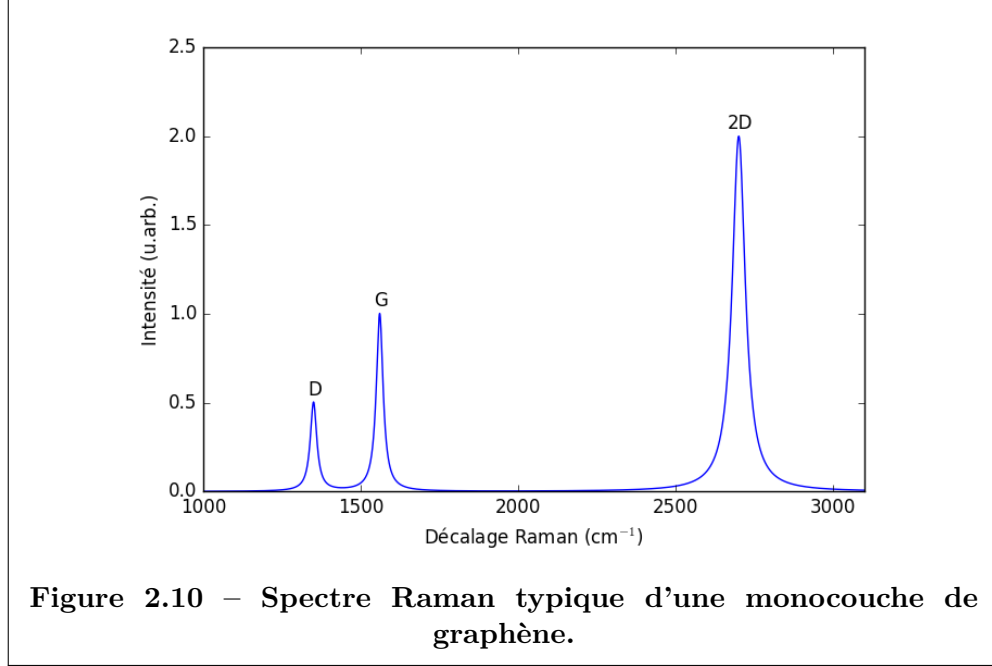
Si on illumine un échantillon d'une lumière monochromatique très intense, tel un laser, et qu'ensuite, on récolte tous les photons réémis par l'échantillon qui ne sont pas de la même longueur d'onde que celle d'illumination, puis qu'on les porte

---

<sup>9</sup>Le phénomène décrit ici est la diffusion Raman Stokes. Il est aussi possible que l'électron absorbe un phonon, et donc, que le photon réémit ait un surplus d'énergie relativement au photon incident. On appelle cette situation-là la diffusion Raman anti-Stokes. Habituellement, on ne s'intéresse qu'aux photons Stokes, le phénomène anti-Stokes étant généralement moins probable. [30]

<sup>10</sup>La diffusion Raman est aussi possible en situation non-résonnante, c'est-à-dire, dans une situation où il n'existe pas d'état permis avec la bonne énergie pour que le photon incident excite un électron jusque là. Toutefois, la probabilité de ce phénomène est beaucoup plus faible, de telle sorte que ce signal est complètement masqué par le signal Raman résonnant dès qu'une résonance est possible, ce qui est le cas dans le graphène.

en graphique en fonction de leur déficit d'énergie,<sup>11</sup> on obtient le spectre Raman de notre matériau. On observera le long de ce graphique plusieurs pics, chacun correspondant à un mode phononique permis.



La spectroscopie Raman est l'une des techniques les plus communes pour caractériser le graphène. En effet, le spectre Raman du graphène comporte 3 pics très intenses, que l'on peut voir à la figure 2.10. Ces pics sont distinctifs du graphène, et révèlent plusieurs informations importantes quant à la nature du graphène sondé.

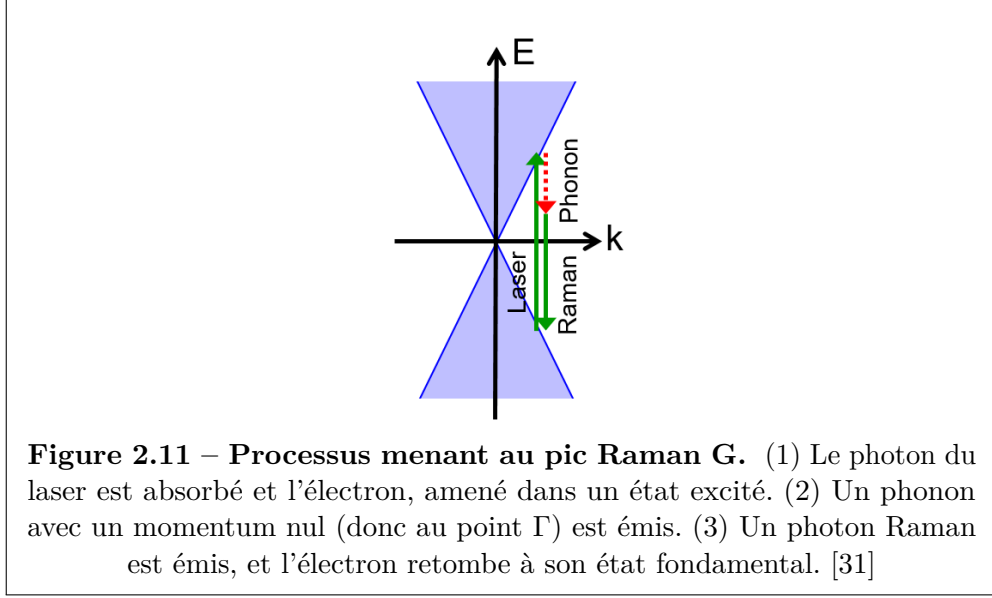
Dans un premier temps, nous présenterons les mécanismes derrière ces trois pics, ensuite, nous présenterons quelques autres effets Raman intéressants survenant dans les bicouches de graphène spécifiquement.

### 2.3.1.1 Pic G

Le premier pic d'intérêt est le pic G, situé à environ  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Le processus donnant naissance à ce pic est présenté à la figure 2.11.

La position du pic G peut aussi être légèrement modulée par le dopage, et les stress dans la couche. [31]

<sup>11</sup>Ce déficit d'énergie est appelé décalage Raman, et est présenté en unité de  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, le déficit d'énergie est trivialement donné par  $\Delta E = E_{\text{Raman}} - E_{\text{laser}}$ . Sachant que l'énergie d'un photon est donnée par  $E = \frac{hc_0}{\lambda}$ , et en divisant les deux côtés par  $hc_0$ , on obtient  $\Delta w = \frac{1}{\lambda_{\text{Raser}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{laser}}}$ , où  $\Delta w = \frac{\Delta E}{hc_0}$  est le décalage Raman, qui a des unités de réciproque d'une longueur.



Sa position varie aussi légèrement en fonction du nombre de couches. Selon la littérature, elle respecte la relation

$$\omega_G(n_l) = 1581.6 \text{ cm}^{-1} + \frac{11 \text{ cm}^{-1}}{1 + n_l^{1.6}}, \quad (2.5)$$

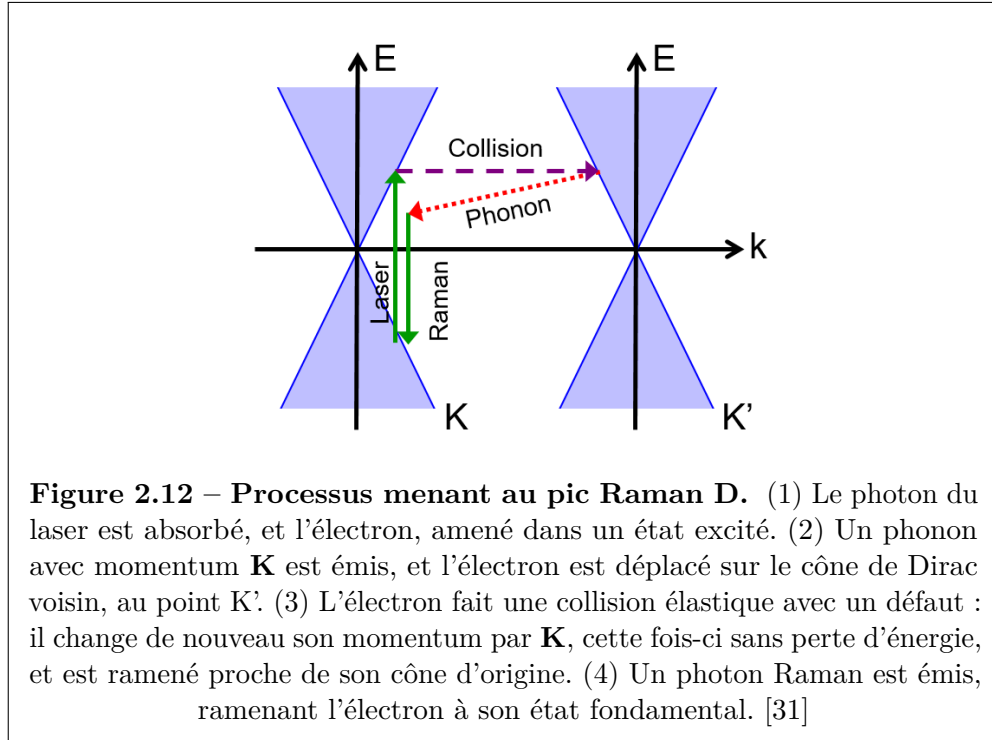
où  $\omega_G$  est la position du pic G et  $n_l$  est le nombre de couches de graphène superposées. [32]

Puisque la position peut aussi être modulée par le dopage et le stress, il est difficile de réconcilier les données expérimentales quantitatives avec cette équation. Toutefois, l'aspect le plus important, qualitativement, est que la position du pic G décroît avec le nombre de couches, pour rapidement se stabiliser dès qu'on dépasse 4 à 5 couches.

### 2.3.1.2 Pic D

Le second pic d'intérêt est le pic D, situé à environ  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Une propriété importante de ce pic est qu'il est absent du graphène lorsque celui-ci est exempt de défaut.<sup>12</sup> C'est seulement lorsqu'il comporte des défauts que ce pic devient visible.

<sup>12</sup>On entend ici, par défaut, n'importe quoi qui perturbe la structure périodique du graphène. Ce peut être des défauts indésirables, causés, par exemple, par une mauvaise croissance. Mais les défauts peuvent aussi avoir été délibérément introduits, comme c'est le cas lorsque nous étudions du graphène fonctionnalisé.



Pour comprendre pourquoi le pic D n'est visible qu'en présence de défauts, il faut regarder le processus menant à son apparition. Ce processus est présenté à la figure 2.12.<sup>13</sup>

On remarque que sans l'existence du défaut, le photon ne pourrait pas émettre un seul phonon et revenir à son état fondamental. Dans tout processus Raman, il faut faire une boucle fermée pour respecter la conservation du momentum.

Il s'en suit qu'il est impossible que ce processus ait lieu à moins qu'il existe des défauts dans le graphène ! En fait, plus le nombre de défauts est élevé, plus l'intensité du pic D sera grande. Ainsi, la mesure du rapport D/G permet de mesurer la qualité du graphène. Malheureusement, la relation entre le nombre de défauts et le rapport D/G est non-linéaire, ce qui complexifie fortement la manière de déterminer le taux de fonctionnalisation à partir du spectre Raman.

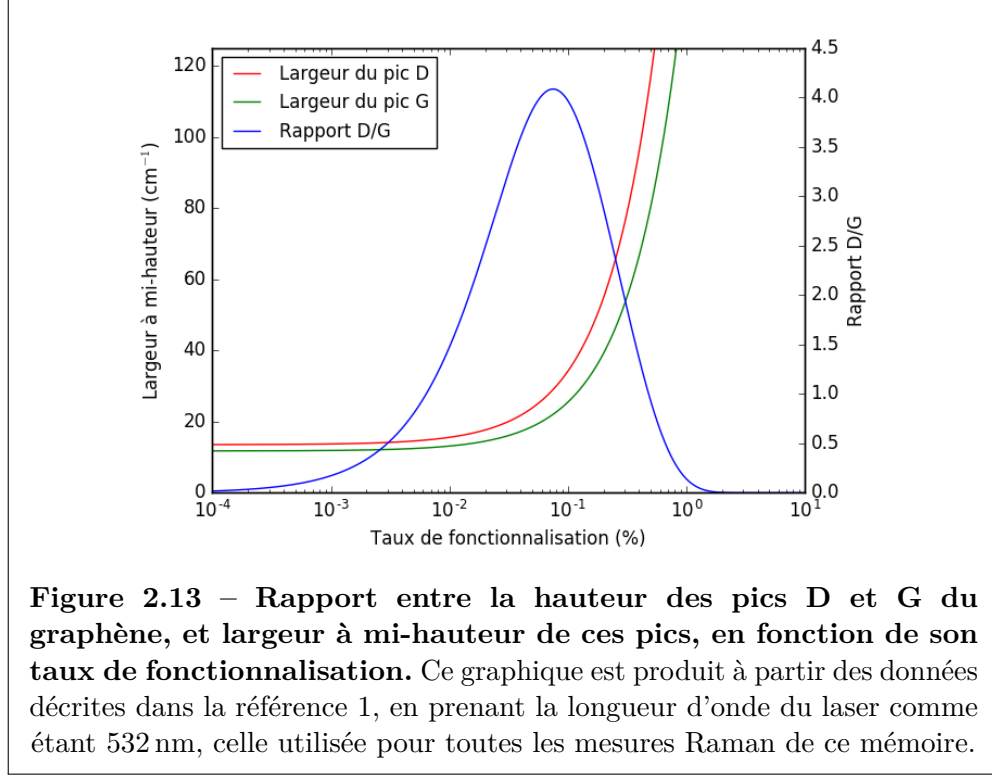
Heureusement, Cançado *et al.* [1] ont déterminé un modèle semi-empirique reliant le taux de fonctionnalisation ( $\Theta$ ) et le rapport D/G mesuré ( $\frac{I_D}{I_G}$ ). Ce modèle

<sup>13</sup>Un processus analogue peut avoir lieu à l'intérieur même du cône situé au point K ; l'émission du phonon et la collision avec un défaut ne faisant déplacer l'électron que d'un côté à l'autre du cône. Ce processus donne naissance à un pic nommé D'. Toutefois, comme les momentums requis pour ce processus sont petits, les phonons en jeu seront très proches de  $\Gamma$ . Or, les phonons à  $\Gamma$  donnent déjà naissance au pic G. Le pic D' est donc une toute petite bande qui se confond à même le pic G.

est détaillé l'annexe A ; et permet de déterminer que l'équation reliant ces deux quantités est

$$\frac{I_D}{I_G}(\Theta) \approx \left( \frac{\lambda_{\text{laser}}}{338 \text{ nm}} \right)^4 \left( e^{-377 \cdot \Theta} - e^{-3246 \cdot \Theta} \right). \quad (2.6)$$

On peut voir le comportement de cette équation à la figure 2.13.



On remarque que jusqu'à un taux de greffage critique ( $\Theta_C \approx 0.44\%$ ), le rapport D/G est croissant avec le taux de fonctionnalisation. Passé ce point, le rapport D/G décroît.

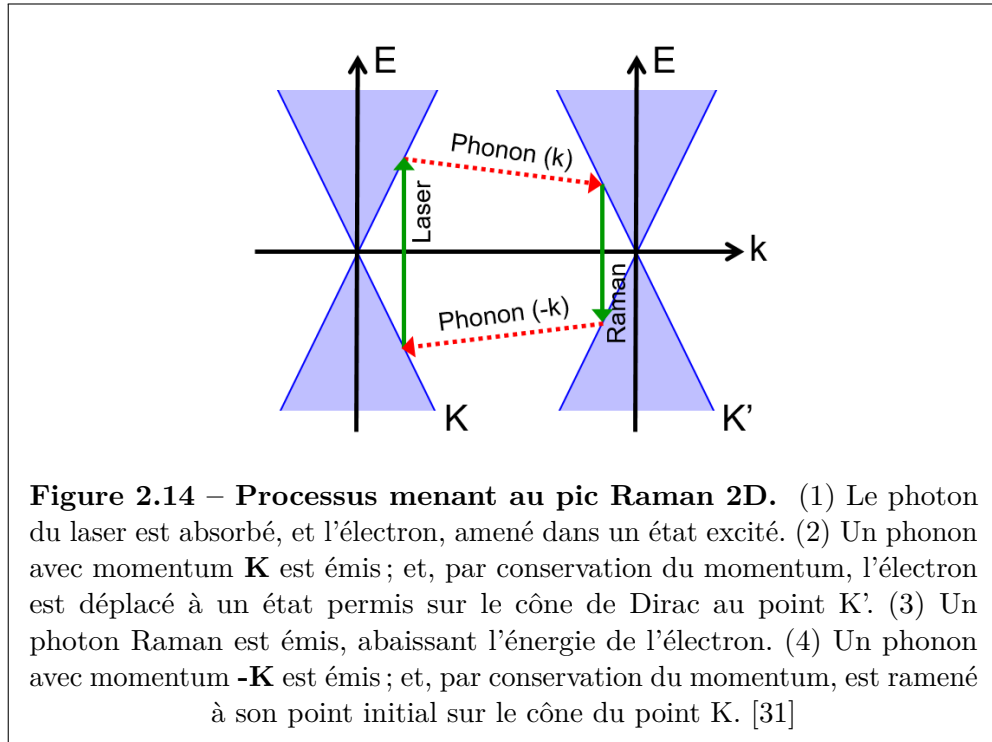
Ainsi, utiliser cette relation pour déterminer le taux de greffage d'un échantillon à partir du rapport D/G de son spectre Raman est problématique. En effet, bien qu'elle permette de calculer le rapport D/G correspondant à un taux de fonctionnalisation donné, la relation inverse possède une ambiguïté : il existe deux taux de fonctionnalisation possibles pour un rapport D/G donné ! Un de ces taux est plus petit que le taux de greffage critique, alors que l'autre est plus grand.

Heureusement, Cançado *et al.* apportent aussi une solution à ce problème : pour différencier de quel côté du taux critique est situé un échantillon à partir de son spectre Raman, on peut utiliser la largeur des pics D et G ! En dessous du taux critique, leur largeur est étroite et constante. Au-dessus de ce taux, leur largeur

croît très rapidement en fonction du taux de greffage. Ce comportement est aussi présenté à la figure 2.13.

### 2.3.1.3 Pic 2D

Le pic 2D du graphène est à environs  $2600 \text{ cm}^{-1}$ . Ce processus implique lui aussi des phonons à K, mais se déroule dans du graphène exempt de défaut ! Voyons comment cela est possible en examinant son processus, présenté à la figure 2.14.<sup>14</sup>



Il y a donc 2 phonons d'émis ! C'est ainsi que la conservation du momentum est respectée même en l'absence de défauts. De plus, puisque deux phonons à K ont été émis, la bande 2D a un décalage Raman du double de celui de la bande D qui n'impliquait qu'un seul de ces phonons.

### 2.3.1.4 Pics supplémentaires dans les bicouches

Les bicouches de graphènes comportent quelques pics de plus que les monocouches.

<sup>14</sup>Un processus analogue peut avoir lieu à l'intérieur même du cône situé au point K ; l'émission des deux phonons ne faisant que déplacer l'électron que d'un côté à l'autre du cône. Ce processus donne naissance à la bande 2D'.

Un premier pic, le pic Z, est dû à l'activation de modes présents dans la monocouche, mais qui ne sont pas permis en Raman pour des raisons de symétries. Dans une bicouche ils deviennent actifs en créant un mouvement de « respiration » intercouches, c'est-à-dire que les deux couches s'éloignent et se rapprochent l'une de l'autre. [33] Malheureusement, le décalage Raman de ces pics est tellement petit qu'ils ne peuvent être observés sans un équipement hautement spécialisé. Nous ne les avons donc pas observés.

Deux autres pics, les pics R et R', sont dus à l'apparition de nouveaux modes, présents uniquement dans les bicouches. En effet, tel qu'expliqué à la section 2.2.1, la superposition de deux couches de graphène donne naissance à un super-réseau cristallin dont la forme exacte dépend de l'angle de commensuration. Ce super-réseau admet l'existence de modes de vibration qui lui sont propres, et cause donc l'apparition de nouveaux pics Raman dont la position est modulée par l'angle de commensuration.

Ces modes sont toutefois très faibles étant donné la faiblesse du couplage entre les couches, qui ne repose que sur les forces de Van der Waals. C'est pour cela que les pics R sont très discrets. En fait, ils ne peuvent normalement être observés facilement que lorsqu'ils sont en résonance, ce qui ne survient qu'à un angle de commensuration spécifique dépendant de l'énergie du laser.

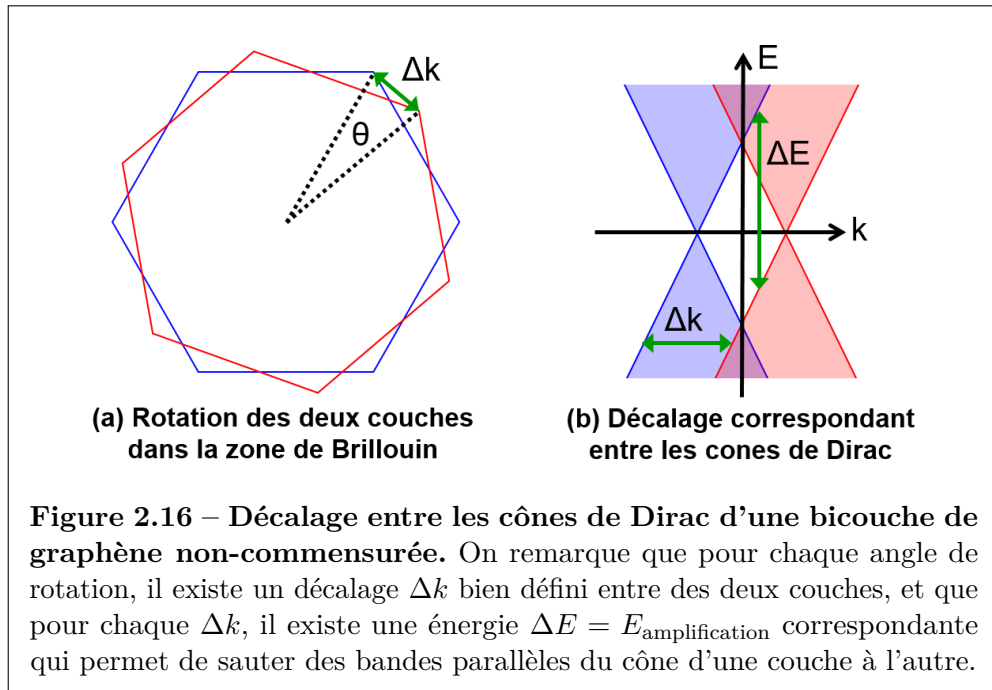
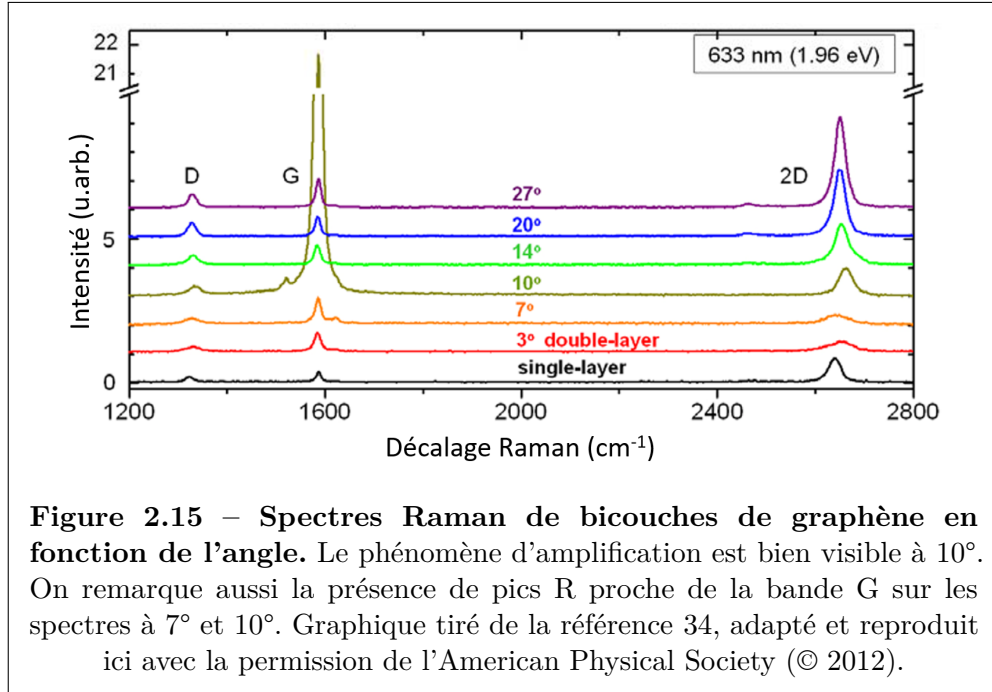
Dans le cadre de ce travail, ces pics n'ont pas été spécifiquement étudiés, mais il est intéressant de noter leur existence lorsqu'ils sont visibles. Selon le modèle présenté dans la référence 25, puisque tous nos spectres Raman ont été acquis avec un laser à 532 nm, le pic R sera invisible, alors que le pic R' ne sera visible que pour des bicouches à un angle de commensuration de 6° environ.

### **2.3.1.5 Amplification dans les bicouches à un angle de commensuration critique**

Lorsqu'on superpose deux couches de graphène, on pourrait s'attendre que le signal des pics déjà présents dans la monocouche soit doublé. En général, c'est effectivement ce que l'on observe. Mais en plus, il existe un angle critique pour lequel l'intensité du signal Raman est encore plus fortement amplifiée ! Un exemple typique de ce phénomène est présenté à la figure 2.15.

Pour expliquer cela, il faut s'intéresser à la structure électronique de la bicouche. Lorsqu'on superpose deux couches, on dédouble les bandes électroniques. Comme on peut le voir à la figure 2.16, si les deux couches ne sont pas commensurées, il existe un décalage entre la position des cônes de Dirac de nos deux couches. Or, les





parois de ces deux cônes sont parallèles, ce qui signifie que la différence d'énergie entre ces deux cônes est la même pour une large gamme de valeurs de  $k$ . Ainsi, si l'énergie des photons incidents correspond exactement à l'énergie séparant ces deux bandes, il y aura donc un continuum d'électrons disponibles pour faire la diffusion Raman ! [34] Dans ces conditions, on s'attend à une amplification significative du

signal Raman.

Pour chaque angle de commensuration, il existe une énergie d'excitation particulière provoquant ce phénomène d'amplification Raman. [35] L'inverse est aussi vrai : pour chaque énergie d'excitation ( $E_{\text{laser}}$ ), il existe un angle de commensuration critique ( $\theta_C$ ) provoquant l'amplification Raman. La relation entre les deux est donnée par

$$\theta_C = \frac{270ac_0}{\pi\nu_F\lambda_{\text{laser}}} \approx \frac{6338 \text{ nm}}{\lambda_{\text{laser}}}, \quad (2.7)$$

où  $a = 2.46 \text{ \AA}$  est le paramètre de maille du graphène,  $\nu_F \approx 1 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$  est la vitesse de Fermi du graphène,  $c_0 = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  est la vitesse de la lumière dans le vide, et  $\lambda_{\text{laser}} = \frac{hc_0}{E_{\text{laser}}}$  est la longueur d'onde du laser. [34]

Cette amplification Raman se manifeste aussi pour toutes les bicouches situées à un angle de  $\pm 1^\circ$  autour de celui donné par l'équation ci-dessus.<sup>15</sup> [35]

### 2.3.2 Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge des matériaux peut être séparé en deux composantes distinctes. D'abord, un signal de fond, très large, nommé pic de Drude, sur lequel se superposent, s'il y a lieu, des pics étroits d'activité phononique. Nous présentons ci-dessous ces deux effets.

#### 2.3.2.1 Modèle de Drude

Le modèle de Drude est un modèle semiclassique simple permettant de modéliser le comportement électrique et optique des métaux. [36] Il permet de prédire leur conductivité complexe ( $\sigma$ ). À partir de cette quantité, on peut ensuite calculer leur transmittance et leur réflectance optique.

Ce modèle considère que les électrons libres d'un métal forment un gaz de densité  $n_e$ . Ceux-ci accélèrent dans un champ électrique oscillant à fréquence  $\omega$ . De plus, ils

---

<sup>15</sup>Bien que cela semble se comporter comme un pic de résonance, dans le sens où on a un signal fortement amplifié à proximité d'une énergie d'illumination donnée, ce phénomène n'est pas un phénomène de résonance. En effet, une résonance se produit normalement lorsque la stimulation appliquée à un système lui permet de coupler efficacement avec une transition permise à l'intérieur de ce système. Par contre, ici, l'amplification n'est pas due à une amélioration de l'efficacité du couplage Raman d'une transition, mais plutôt au fait qu'à la bonne énergie d'illumination, nos photons peuvent coupler avec une grande variété de transitions distinctes mais ayant toutes la même énergie. Ainsi, l'amplification observée ne découle pas de l'amélioration du couplage avec un oscillateur, mais plutôt de l'augmentation du nombre d'oscillateurs disponibles.

entrent en collision avec les noyaux aléatoirement, avec un temps caractéristique  $\tau$ . Lors d'une telle collision, les électrons perdent toute leur énergie et leur momentum.

Bien qu'il ait été initialement développé pour des matériaux volumiques, le modèle de Drude peut être adapté pour modéliser des couches minces comme le graphène. On trouve alors

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (2.8)$$

avec

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n_e \tau}{m_e},$$

où  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  C est la charge élémentaire, et  $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$  kg est la masse d'un électron. [20]

La conductivité complexe d'un matériau influence ses propriétés optiques telles sa réflectance ( $R$ ) et sa transmittance ( $T$ ). Calculer exactement ces valeurs à partir de la conductivité complexe est toutefois un calcul non trivial, d'autant plus qu'elles dépendent aussi des matériaux avec lesquels l'échantillon est en contact. Heureusement, en faisant l'hypothèse que notre échantillon est une couche mince déposée sur un substrat volumique,<sup>16</sup> on peut trouver des expressions relativement simples pour ces valeurs [20] :

$$R(\omega) \approx 1 + \frac{16\pi\alpha\hbar \operatorname{Re}[\sigma(\omega)]}{e^2 \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 1}}, \quad (2.9a)$$

$$T(\omega) \approx 1 - \frac{8\pi\alpha\hbar \operatorname{Re}[\sigma(\omega)]}{e^2 \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 1}}, \quad (2.9b)$$

où  $n_s$  est l'indice de réfraction réel du substrat,<sup>17</sup>  $\alpha \approx \frac{1}{137}$  est la constante de structure fine, et  $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$  J s est la constante de Planck réduite.

On remarque que la réflectance et la transmittance sont toutes deux proportionnelles (à une constante près) à la partie réelle de la conductivité complexe du matériau à l'étude. Dans notre cas, où l'on suppose le modèle de Drude, cette quantité est donnée par

$$\operatorname{Re}[\sigma(\omega)] = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.10)$$

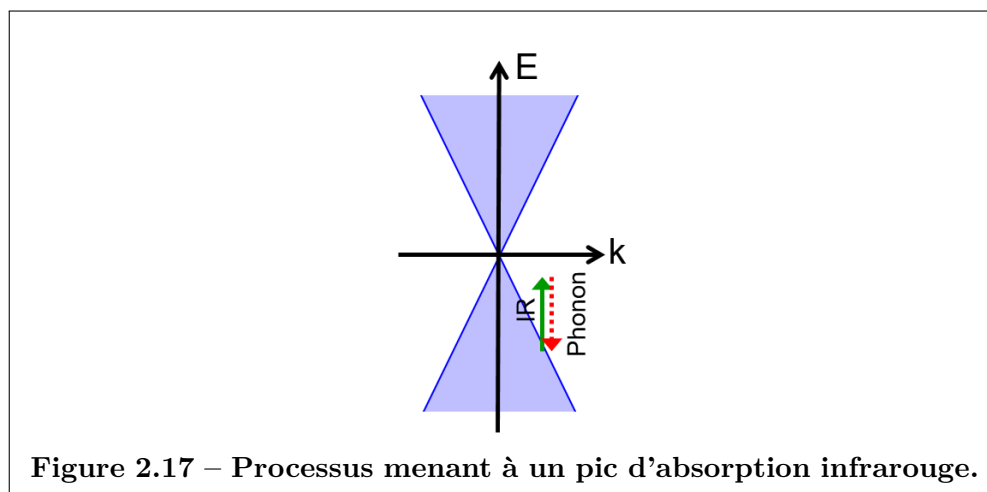
---

<sup>16</sup>Une hypothèse très appropriée, considérant l'épaisseur négligeable du graphène, et l'épaisseur des substrats de silicium et de BaF<sub>2</sub> que nous avons utilisés pour faire nos mesures. (Voir la section 4.4.)

<sup>17</sup>Dans le cas général, l'indice de réfraction d'un matériau dépend de la fréquence  $\omega$ , mais la variation est ordinairement très lente de telle sorte que nous considérons cette valeur constante sur l'intervalle de nos mesures.

Ainsi, sur le spectre optique d'un échantillon, l'absorption ou la réflexion due au modèle de Drude prend la forme d'une lorentzienne très large centrée à  $\omega = 0$ . On appelle cette lorentzienne le pic de Drude. L'intensité de ce pic est modulable par le niveau de dopage du graphène : en effet, plus le dopage est élevé, plus le nombre d'électrons libres dans le graphène est grand, et plus  $\sigma_0$  sera grand.

### 2.3.2.2 Absorption phononique



Tel qu'expliqué à la section 2.3.1, lorsqu'un photon est absorbé par un électron, il l'amène dans un état excité. La plupart du temps, il se désexcite en émettant un photon de la même énergie que celui incident. Toutefois, si un photon incident a exactement l'énergie d'un phonon permis, alors il est possible que l'électron excité par ce photon se désexcite non pas en émettant un photon, mais un phonon. Aucun photon n'ayant été réémis, on observe donc des raies d'absorption optique dans notre matériau aux énergies correspondant à des phonons permis ! L'énergie des phonons étant plutôt faible, ces bandes ne peuvent être qu'observées dans l'infrarouge. Ce processus est illustré à la figure 2.17.

Tant la spectroscopie infrarouge que la spectroscopie Raman nous informent sur les phonons permis dans un matériau, et donc, indirectement, nous renseignent sur leur structure cristalline. Toutefois, des contraintes de symétrie et de lois de conservation peuvent empêcher certains phonons d'être actifs par l'une ou l'autre de ces méthodes.

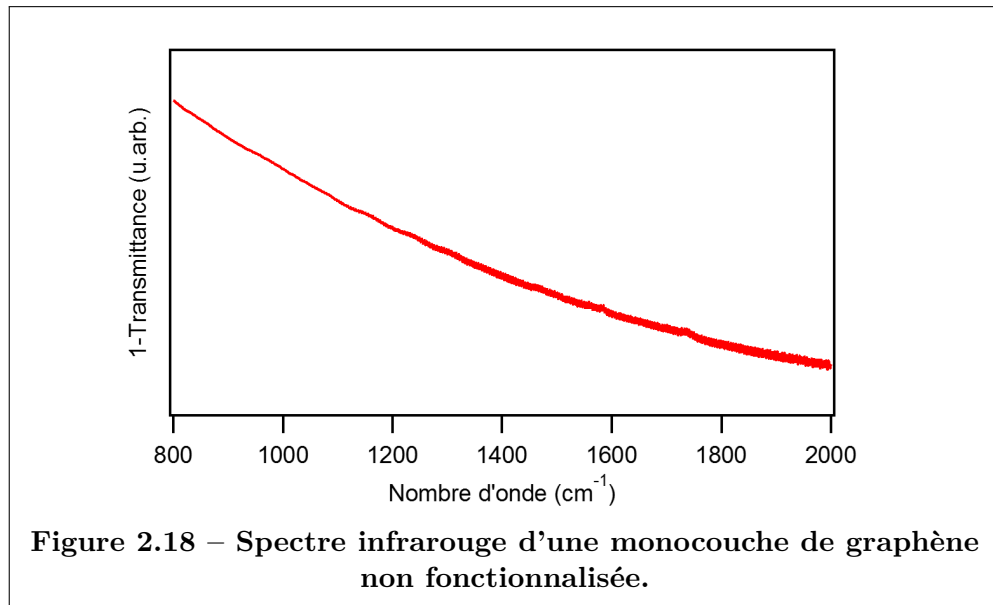
Le calcul pour déterminer si un mode est visible par l'une ou l'autre de ces méthodes est plutôt complexe et dépasse le cadre de ce mémoire. Toutefois, un résultat important à savoir est le principe d'exclusion mutuelle : pour un cristal

(ou pour toute molécule possédant un centre de symétrie), aucun mode phononique ne peut être simultanément actif en absorption infrarouge et en diffusion Raman.<sup>18</sup> (Il demeure toutefois possible qu'un mode ne soit actif par aucune de ces deux techniques.)

Ainsi, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman sont des techniques complémentaires : les deux nous renseignent sur les modes phononiques de notre matériau, mais chacune de ces deux techniques nous donne des renseignements invisibles par l'autre technique.

### 2.3.2.3 Activité infrarouge du graphène

À priori, tant le pic de Drude que des pics d'absorption phononique pourraient être visibles dans le graphène. Par contre, il s'avère que les règles de symétrie interdisent toute activité infrarouge de la part des phonons : on ne devrait donc voir aucun pic phononique ! [37]



C'est effectivement ce qu'on observe pour le graphène monocouche natif, comme

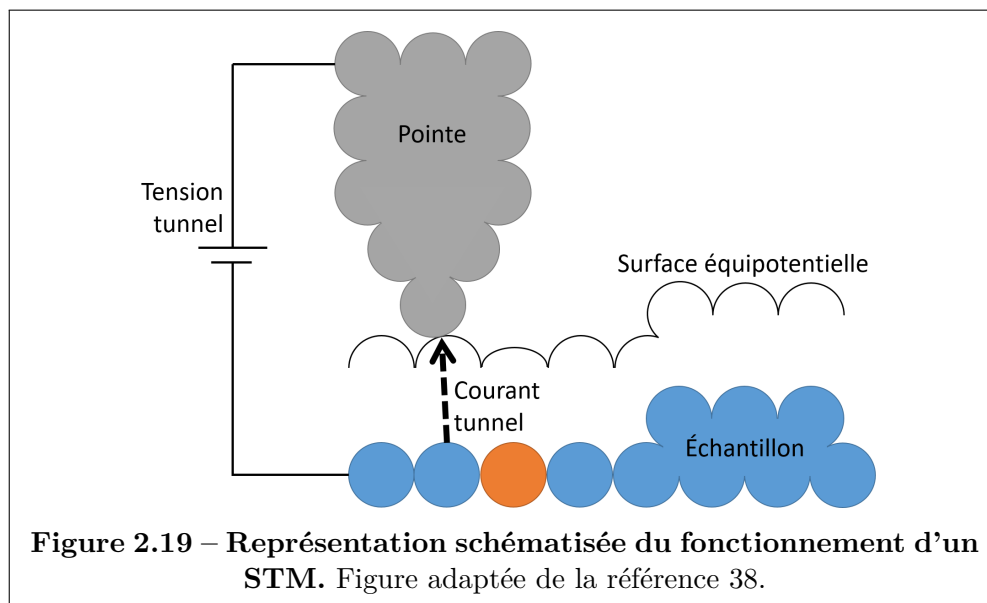
<sup>18</sup>Cela s'explique par le fait que les photons ont toujours une parité de -1, alors que les phonons peuvent avoir, selon le mode, une parité de 1 ou -1. Un processus optique doit conserver la parité, c'est à dire, que le produit de la parité de tous les phonons et photons émis et absorbés par le processus donne 1. Ainsi, dans un processus Raman, l'absorption et l'émission d'un photon ont une parité nette de 1, alors le phonon émis doit lui aussi avoir une parité de 1. À l'opposé, dans un processus d'absorption infrarouge, le photon absorbé a une parité de -1, alors le phonon émis doit lui aussi avoir une parité de -1.

on peut le voir à la figure 2.18. Aucun pic ne se démarque ; le seul élément visible est la lente décroissance du signal de fond dû au pic de Drude.<sup>19</sup>

Par contre, lorsqu'on observe des bicouches de graphène ou du graphène fonctionnalisé, on observe l'apparition de nouveaux pics inattendus ! (Voir figure 1.1.) L'existence de ces pics est le sujet principal de ce mémoire. Le modèle que nous utilisons pour expliquer leur apparition est décrit au chapitre 3, et le reste de ce mémoire est consacré à la confirmation expérimentale de ce modèle.

### 2.3.3 Microscopie par effet tunnel (STM)

La microscopie par effet tunnel (*Scanning tunneling microscopy*, STM) est une technique d'imagerie qui permet d'obtenir des résolutions jusqu'à 1000 fois supérieures aux techniques optiques classiques, puisqu'elle n'est pas limitée par la diffraction de la lumière. Il devient même possible de distinguer des atomes individuels ! La possibilité d'obtenir de telles résolutions est, en fait, le principal avantage qui justifie l'utilisation de cette technique, et ce, malgré sa complexité beaucoup plus élevée que les techniques optiques classiques.



Le principe de base est relativement simple : on applique un potentiel, habituellement entre 0 et 5 volts, entre une pointe (la sonde) et la surface. On approche alors la pointe de l'échantillon, jusqu'à ce qu'on détecte le passage d'un courant

<sup>19</sup>Le pic de Drude est très large, alors les spectres acquis dans la gamme de l'infrarouge moyen ne couvrent qu'une petite partie de sa queue. Tous les spectres infrarouges présentés dans le présent mémoire sont dans cette gamme de fréquences.

de quelques nanoampères.<sup>20</sup> On déplace ensuite horizontalement la pointe, en ajustant continuellement sa hauteur afin de maintenir le courant constant ; et on enregistre cette hauteur. En balayant ainsi, ligne par ligne, une certaine région de l'échantillon, on peut obtenir, après quelques minutes, une image de la topographie de l'échantillon dans cette région. [39]

Une représentation schématisée du fonctionnement du STM est présentée à la figure 2.19.

Puisque le STM sonde le courant passant entre la pointe et l'échantillon, et non pas la résistance mécanique de la pointe contre l'échantillon, le STM ne sonde pas la topographie « réelle » de l'échantillon,<sup>21</sup> mais bien la topographie de son nuage électronique.<sup>22</sup> Cette nuance peut être importante. En effet, cela signifie que la densité d'états électroniques des matériaux peut influencer la manière dont ils apparaîtront sur une image STM. Un matériau avec une forte densité d'états peut masquer la présence d'un matériau avec une densité d'états beaucoup plus faible, même si ce dernier est plus proche de la pointe que le premier. Il est même possible que, sous certaines conditions, nous obtenions une image au contraste inversé, l'espace entre deux atomes semblant plus élevé que l'endroit où il y a un atome ! Cela peut arriver si on sonde une orbitale très délocalisée ; il peut alors sembler que l'orbitale soit plus forte à une certaine distance du noyau, que directement au-dessus de celui-ci. [41]

Tel qu'expliqué à la section 4.6.4, nos images STM sont mesurées sur un substrat de cuivre. Le cuivre étant un très bon métal, et étant présent en quantité macroscopique (relativement à la seule couche de graphène), la densité d'états du cuivre est le signal dominant sur l'échantillon. Le cuivre étant plutôt pur, sa densité

---

<sup>20</sup>Pour que cela soit possible, il faut que la pointe et l'échantillon soient tous deux conducteurs électriques donc, habituellement, des métaux. Le graphène étant métallique, ce n'est pas un problème !

<sup>21</sup>La topographie réelle de l'échantillon peut être sondée par microscopie à force atomique (*Atomic force microscopy*, AFM). [40]

<sup>22</sup>Clairement, si la pointe et la surface ne sont pas en contact, aucun courant ne passera. À l'inverse, si la pointe et la surface sont en contact, un courant, pouvant atteindre plusieurs milliampères, passera. La transition entre les deux n'est toutefois pas discontinue : il existe une très faible distance où le courant passera, très rapidement, de 0 à la valeur de contact. C'est dans cette région que le STM travaille. Dans cette région, bien que la pointe et l'échantillon ne soient pas encore formellement en contact, leurs nuages électroniques commencent à se superposer, de telle sorte qu'il est possible qu'un électron traverse d'un côté à l'autre, par effet tunnel. Dans ce cas, un courant est observé ! Le courant mesuré est proportionnel à la probabilité qu'un électron « tunnelle » ainsi. Cette probabilité est très sensible au relief : le courant tunnel augmente exponentiellement en fonction de la proximité de la pointe, alors, une toute petite variation du relief peut faire varier le courant significativement. On peut ainsi obtenir une résolution verticale de l'ordre du centième de nanomètre. La résolution latérale, quant à elle, est limitée par la finesse de la pointe.

d'états est homogène sur toute sa surface. Dès lors, des images STM préliminaires ne révèlent donc que la topographie de l'échantillon. (Voir la section D.2.)

Toutefois, il est possible d'ajuster finement les paramètres d'acquisition de manière à mettre en évidence les variations beaucoup plus subtiles dues à la présence du graphène. À large échelle, ces variations se manifestent en patron de moiré (étant donné la superposition du réseau cristallin du cuivre et du graphène), mais à plus petite échelle, il est possible de révéler la structure hexagonale du graphène. (Voir la section D.1.)

De plus, lorsqu'on fonctionnalise le graphène, les greffons sont observables par STM, ceux-ci prenant l'apparence de petites bosses. (Voir la section D.3.)

Étant donné la nature complètement différente du greffon par rapport au substrat, sa densité d'états est bien différente. On ne peut donc pas faire trop se fier à ses dimensions apparentes au STM pour en déterminer la taille avec précision. Par contre, qualitativement, leur nombre, leur disposition, leur apparence et l'ordre de grandeur de leur taille nous permettent de répondre à plusieurs questions. Y a-t-il une corrélation de courte ou longue portée sur la disposition des greffons ? Quel est le taux de greffage ? Les greffons sont-ils attachés individuellement, ou ont-ils polymérisés ? [42]

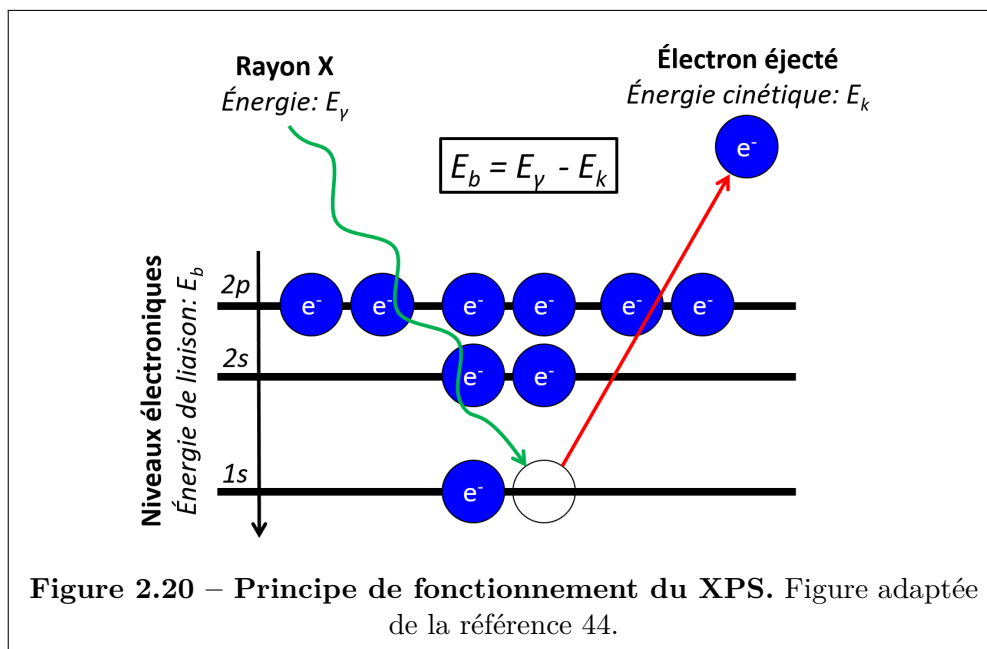
### 2.3.4 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie par photoélectron X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) est une technique qui permet de caractériser la composition chimique de la surface d'un échantillon. [43]

La figure 2.20 résume le fonctionnement du XPS. On illumine un échantillon de rayons X. Ces photons ont suffisamment d'énergie pour arracher les électrons de cœur des atomes de l'échantillon. On collecte les électrons émis, et on mesure leurs énergies : la différence entre l'énergie de l'électron collecté et l'énergie des photons X est l'énergie de liaison qui unissait l'électron à l'atome duquel il a été arraché. [43]

Grâce à des tables de référence rapportant les énergies de liaison des électrons des différents éléments, on peut déterminer les éléments constituant notre échantillon à partir de la position des différents pics. Leur intensité, quant à elle, est proportionnelle à la quantité de ces éléments dans le matériau. Les intensités mesurées de chacun des pics doivent être corrigées par un facteur de proportionnalité, lui aussi fourni par des tables de référence, pour compenser le fait que la section efficace d'extraction des photoélectrons varie d'un élément à l'autre.





Le spectre XPS de graphène non-fonctionnalisé est très simple : en effet, on observe que la présence de pics dus au carbone. On observe aussi les pics dus à la composition du substrat. Par contre, lorsqu'on observe du graphène fonctionnalisé, on voit apparaître des pics correspondant aux différents éléments constituant le greffon.



## CHAPITRE 3

### HYPOTHÈSE : UN COUPLAGE PHOTON-PHONON INDIRECT MÉDIÉ PAR LES ÉLECTRONS

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, l'apparition des pics infrarouges que nous observons dans les bicouches et les monocouches fonctionnalisées est imprévue.

On pourrait croire que l'apparition de ces pics est simplement due au bris de certaines symétries dans ces systèmes altérés : en effet, la principale raison interdisant l'apparition de ces pics est due aux symétries du graphène. Pourtant, comme nous l'expliquerons ci-dessous, cette hypothèse est insuffisante pour justifier de manière satisfaisante le comportement de ces pics. Nous devons donc invoquer un modèle plus complexe.

#### 3.1 La levée de symétrie, une explication insuffisante

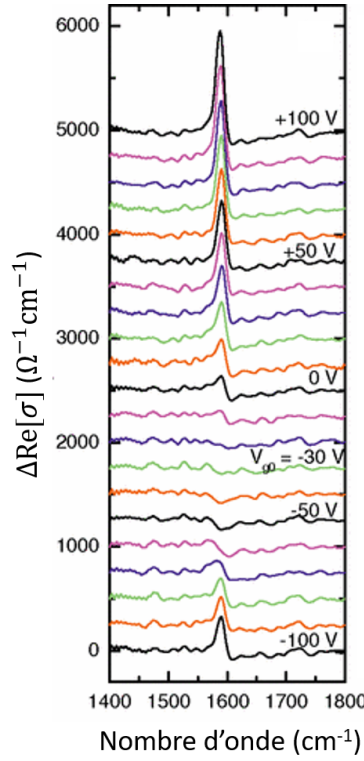
Le fait de superposer une seconde couche au graphène lève la symétrie qui interdit l'activité infrarouge du graphène. Néanmoins, bien que ces modes soient désormais techniquement permis, cela ne nous amène aucun renseignement quant à l'intensité du couplage entre ces modes et les photons. Or, il s'avère que ce couplage est extrêmement faible.<sup>1</sup> [37]

Pourtant, expérimentalement, on observe un pic d'absorption infrarouge autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de ce pic est environ 1000x plus intense que ce qu'un calcul théorique du couplage entre les couches prédit. [37]

Étant donné que la position de ce pic est similaire à la position du pic G en Raman, on suppose qu'il lui est analogue. Par contre, contrairement au pic Raman, on observe que l'intensité de ce pic est modulée par le dopage du graphène. [19] La figure 3.1 présente un exemple de cette modulation.

---

<sup>1</sup>Le mode est interdit dans une couche prise isolément. Si le mode est désormais permis dans une bicouche, c'est parce qu'il émane de l'interaction entre les deux couches. Or, l'interaction entre les couches ne repose que sur les forces de Van der Waals, qui sont faibles. Ainsi, l'intensité du mode sera très faible, parce que l'intensité de l'interaction donnant lieu à son existence est très faible.



**Figure 3.1 – Modulation du pic infrarouge G du graphène en fonction du dopage électrique.** L'activité infrarouge est présentée sous la forme de la conductivité optique réelle de l'échantillon. (Voir section 2.3.2.1.) Pour bien mettre en évidence la variation du pic en fonction du dopage, la ligne de base a été soustraite, et les spectres étaient décalés verticalement en fonction du dopage. Le dopage était modulé par l'application d'un champ électrique ; la tension appliquée pour doper est annotée à droite sur le graphique. Graphique tiré de la référence 19, adapté et reproduit ici avec la permission de l'American Physical Society (© 2009).

On retrouve, dans la littérature, une explication potentielle de ce phénomène appelée « théorie des phonons chargés ». [37] Cette explication requiert toutefois que les deux couches de la bicouche soient commensurées. Or, comme nous verrons dans la section résultats, nous observons la présence de ce pic, peu importe l'angle entre les couches.

Quant aux monocouches fonctionnalisées, on assiste à un phénomène encore plus troublant : en effet, nous observons l'apparition de deux pics de transparence, autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$  et de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . (Voir figure 1.1.) C'est très surprenant : comment expliquer qu'ajouter une substance à un échantillon le rende plus transparent ?

### 3.2 Un couplage indirect

L’observation de ces phénomènes prédate le début de cette maîtrise de quelques années, et intéressait les membres de notre groupe de recherche depuis un certain temps. C’est ainsi qu’un de nos collaborateurs, Bruno Rousseau, un étudiant post-doctorant du professeur Michel Côté à l’Université de Montréal, a développé un modèle théorique fournissant une explication. [20]

Son modèle comporte deux parties. La première est un modèle simplifié, capable d’expliquer qualitativement le comportement observé, avec un nombre minimal d’hypothèses quant à la structure et la nature de nos échantillons. La seconde est un traitement rigoureux, avec la théorie des champs, appliquée spécifiquement au graphène fonctionnalisé, et permet de faire des prédictions quantitatives quant au comportement de ces pics.

Nous ne présenterons ici que le modèle simplifié, car la théorie des champs dépasse largement le cadre du présent mémoire. Toutefois, son modèle rigoureux permettant des prédictions quantitatives, nous vérifierons expérimentalement ces prédictions-là lorsque possible.

#### 3.2.1 Résonnance de Fano

Le phénomène en jeu ici repose sur ce qu’on appelle une résonnance de Fano.<sup>2</sup> Le modèle de Fano explique l’apparition de pics de résonnances dans certains systèmes où deux sous-systèmes, chacun avec leur propre résonnance, sont en interaction.

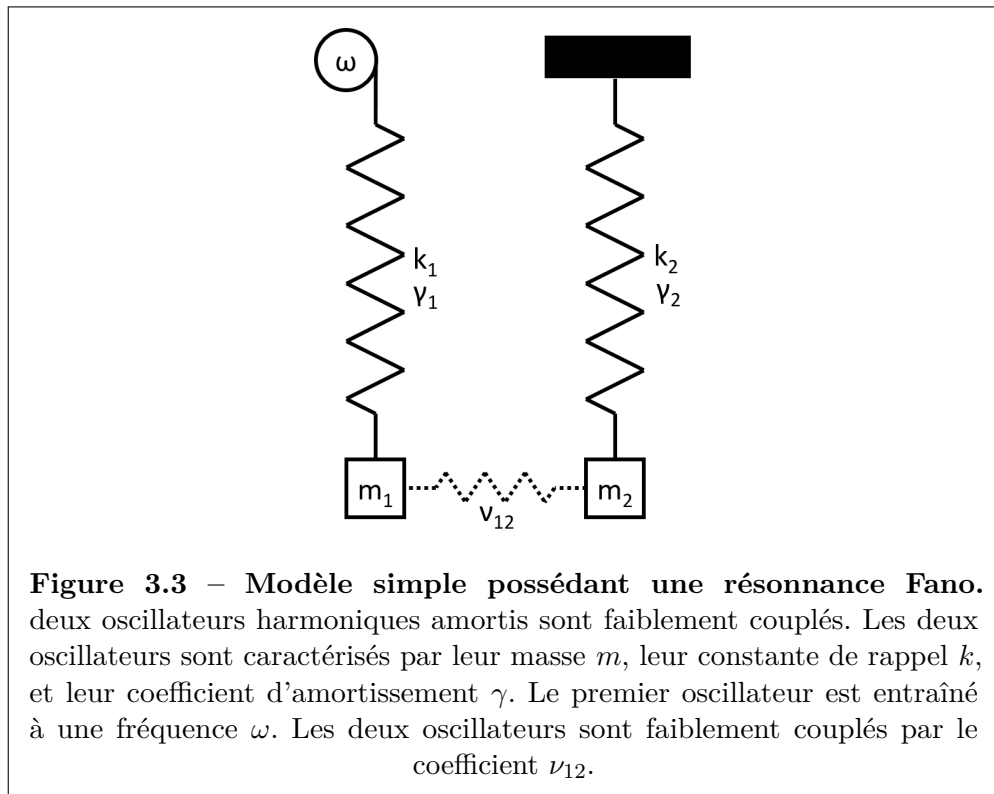
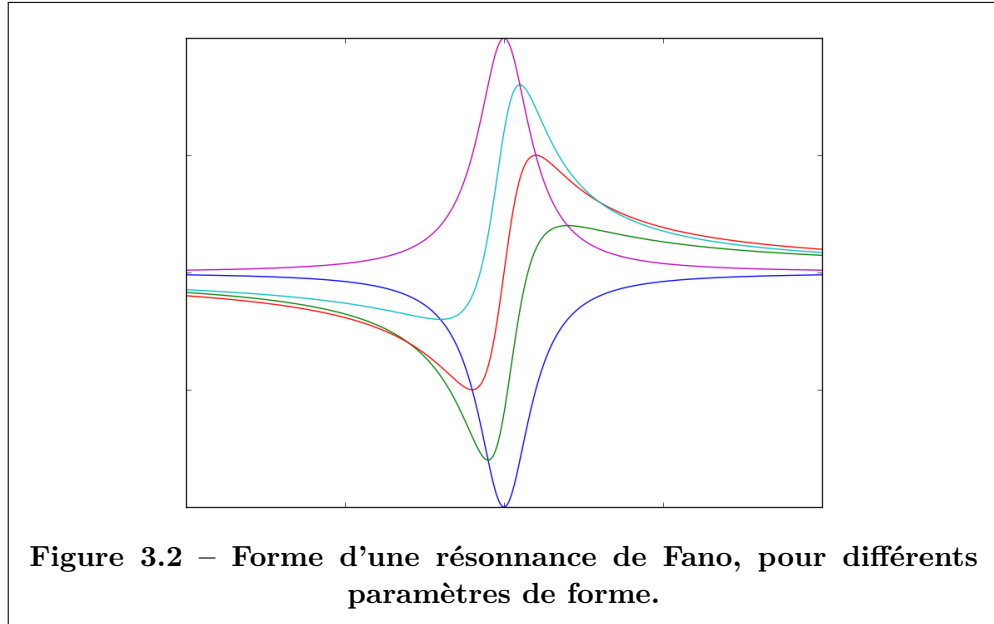
Une propriété remarquable des résonnances de Fano est leur forme asymétrique. On peut voir un exemple de quelques résonnances Fano pour différents paramètres de forme, à la figure 3.2.

Pour bien comprendre ce qu’est une résonnance de Fano et se faire une intuition de son comportement, il est pratique de l’étudier dans un système simple. Une telle étude a été faite par Joe, Satanin et Kim, dont nous allons en présenter ici les grandes lignes. [46]

Considérons deux oscillateurs harmoniques amortis faiblement couplés. Ce couplage est établi en reliant les deux oscillateurs par un ressort donc la constante de rappel est très faible, relativement à celle des deux autres ressorts. Le premier oscillateur

---

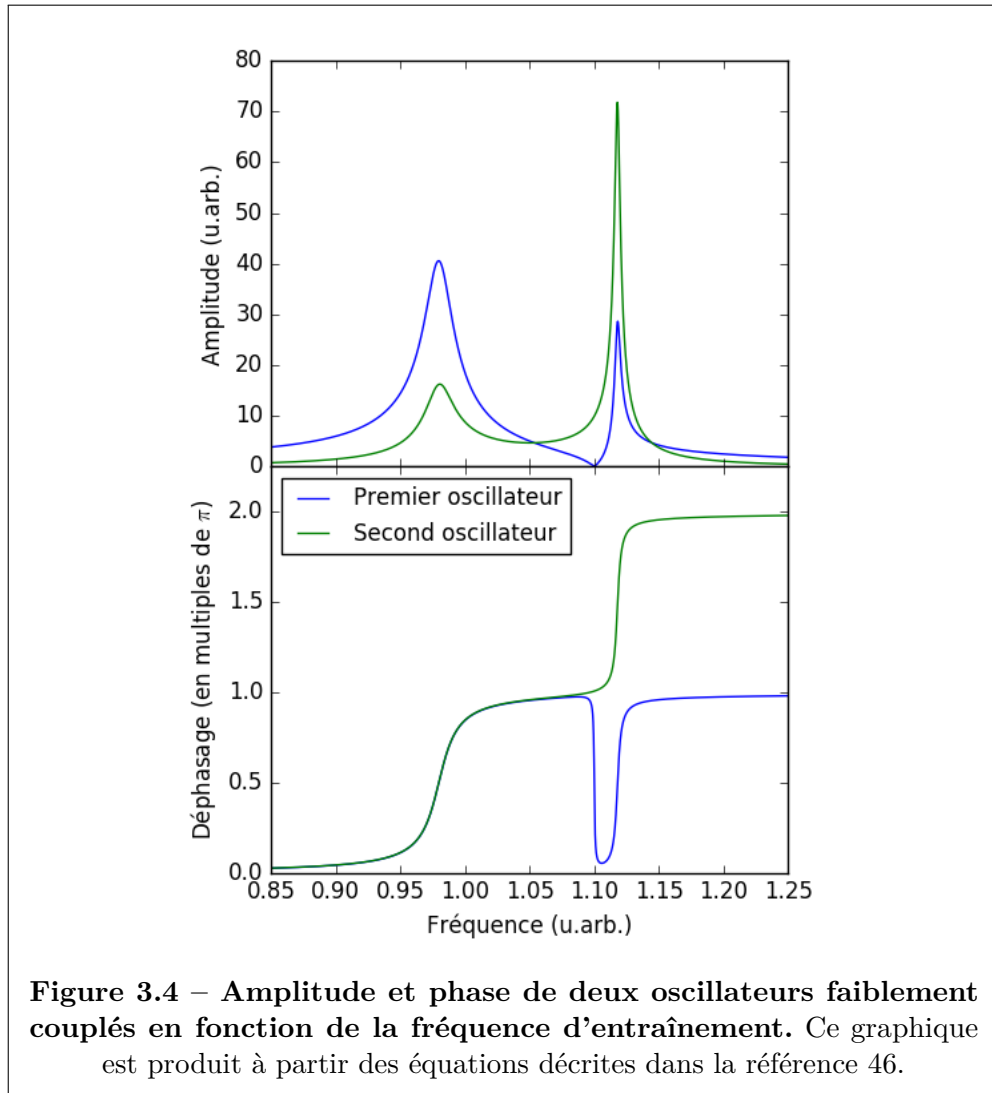
<sup>2</sup>Ce nom fait référence aux pics de résonnances de la dispersion des électrons par l’hélium, expliqués théoriquement par un modèle développé par Ugo Fano en 1961. [45] par la suite, des résonnances pouvant s’expliquer par des constructions mathématiques similaires ont été découvertes dans de nombreux systèmes et ont aussi été désignées « Résonnances de Fano » par analogie, consacrant ainsi ce nom.



est entraîné, alors que le second est libre : il ne peut entrer en mouvement qu’à travers son couplage avec le mouvement du premier oscillateur. On peut voir un schéma représentant ce montage à la figure 3.3.

Si on considère chacun de ces oscillateurs de façon isolée, chacun possède un pic de résonance bien défini : ce pic de résonance est décrit par une fréquence de résonance (sa position) et par une largeur à mi-hauteur.

Sans perte de généralité, considérons que la fréquence de résonance du premier pic est inférieure à la fréquence du second. De plus, pour correspondre à la plupart des situations où le modèle de Fano est invoqué, nous considérons que la largeur du second pic est beaucoup plus étroite que celle du premier.<sup>3</sup>



<sup>3</sup>Cela peut se produire lorsque, par exemple, le premier oscillateur représente un continuum d’états permis, alors que le second oscillateur représente un état discret.

On peut maintenant imaginer ce qui arrive à ce système dans différentes situations :

- **La fréquence d'entraînement est inférieure au pic de résonnance du premier oscillateur :** puisqu'on est loin de la fréquence de résonnance des deux oscillateurs, alors l'amplitude des deux oscillateurs sera faible. De plus, le mouvement des deux oscillateurs sera en phase.
- **La fréquence d'entraînement est égale à la fréquence de résonnance du premier oscillateur :** alors, l'amplitude du mouvement de cet oscillateur sera très grande. Puisque le second oscillateur est couplé au mouvement du premier, le second oscillateur aussi aura un pic d'amplitude à cette fréquence. De plus, le mouvement des deux oscillateurs est en phase.
- **La fréquence d'entraînement est supérieure au pic de résonnance du second oscillateur :** puisqu'on est loin de la fréquence de résonnance des deux oscillateurs, alors l'amplitude des deux oscillateurs sera faible. De plus, le mouvement des deux oscillateurs sera en antiphasé.
- **La fréquence d'entraînement est égale à la fréquence de résonnance du second oscillateur :** alors, même si l'entraînement que reçoit le second oscillateur est faible (puisque'il est indirect ; médié seulement à travers le faible couplage qui l'unit au premier), l'amplitude de son mouvement sera très grande puisqu'il est en résonnance. De plus, à cause de cette très grande amplitude, le second oscillateur affectera le mouvement du premier qui présentera ainsi, lui aussi, un pic d'amplitude à cette fréquence. De plus, le mouvement des deux oscillateurs sera en antiphasé.

On peut voir ce comportement porté en graphique à la figure 3.4.

C'est ce pic d'amplitude, observé sur le premier oscillateur à une fréquence qui n'est pas à sa fréquence de résonnance, à cause de la présence d'un second oscillateur, qu'on appelle une résonnance de Fano.

Notons aussi qu'entre le premier et le second pic de résonnance, les deux oscillateurs passent d'un régime en phase, à un régime en antiphasé. Au point de transition, le mouvement du second oscillateur interfère destructivement avec le mouvement de l'entraînement, de telle sorte que l'amplitude du mouvement du premier oscillateur est fortement réduite par rapport à celle qu'il aurait s'il était libre.

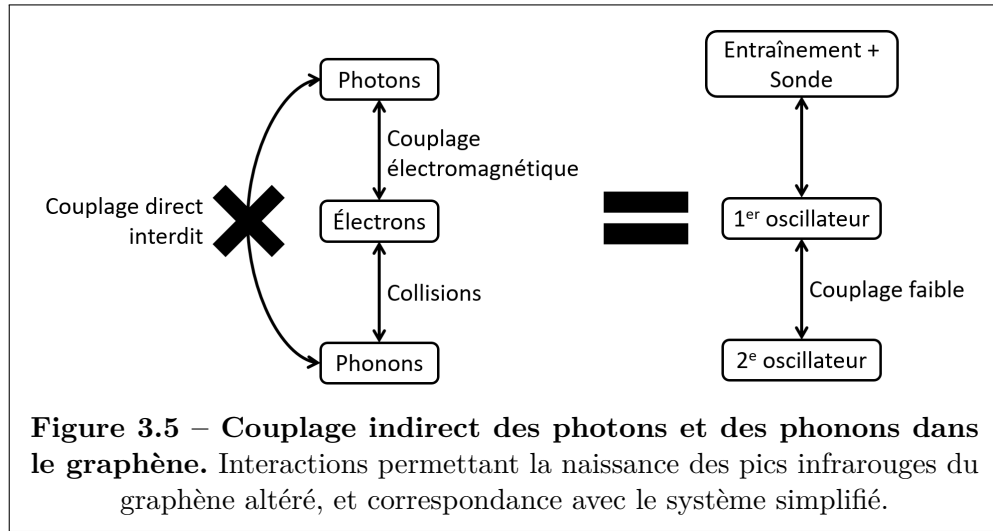
Ce phénomène de suppression de l'amplitude du premier oscillateur est une autre caractéristique importante des résonnances de Fano. Ce point existe nécessairement entre les pics de résonnances des deux oscillateurs et est généralement juste avant le second pic. Si on s'intéresse à la forme générale du second pic, alors, ce pic est clairement asymétrique : relativement à la ligne de base tracée par le premier oscillateur seul, on assiste d'abord, dans l'ordre, à une chute de l'amplitude, un



minimum, à une hausse importante, un pic, puis enfin une chute graduelle jusqu'au retour à la ligne de base.

Dépendamment de la distance entre les deux pics, cette forme asymétrique peut être plus ou moins prononcée : si les deux pics sont très éloignés, le second pic est indifférentiable d'un pic de résonnance lorentzien classique. Plus les deux pics se rapprochent, plus l'aspect asymétrique se manifeste. À la limite, si les deux pics sont parfaitement superposés, on observe une seule antirésonnance symétrique.

### 3.2.2 Application au graphène



Ce modèle simplifié est fort intuitif. Comment le transpose-t-on au graphène ? C'est simple :

- Le premier oscillateur, c'est le mouvement collectif des électrons libres. En effet, le mouvement collectif des électrons présente un large pic de résonnance, centrée à 0. C'est le pic de Drude, que nous avons déjà présenté à la section 2.3.2.1.
- Le second oscillateur, c'est les phonons. Qu'ils soient actifs infrarouge ou non, les modes phononiques sont toujours présents dans un matériau, et peuvent donc être excités si on les stimule d'une manière adéquate.
- Le couplage faible liant les deux oscillateurs, ce sont les collisions possibles entre les électrons et les phonons. En effet, lors d'une telle collision, un phonon peut être émis ou absorbé, permettant le transfert d'énergie d'un système à l'autre.

- Enfin, l'entraînement, c'est l'illumination infrarouge du graphène. En effet, la lumière infrarouge couple avec le mouvement des électrons dans le graphène, mais pas avec les phonons, qui sont inactifs en infrarouge.

Cette équivalence est présentée à la figure 3.5.

En mesurant la conductivité optique de notre graphène, nous mesurons, en pratique, le mouvement du premier oscillateur, les électrons. Bien que nous connaissions son existence, il nous est absolument impossible de sonder directement le mouvement du second oscillateur, les phonons. Nous ne pouvons donc deviner son existence que par son influence sur le mouvement du premier oscillateur, une influence qui prendra la forme d'une résonnance de Fano.

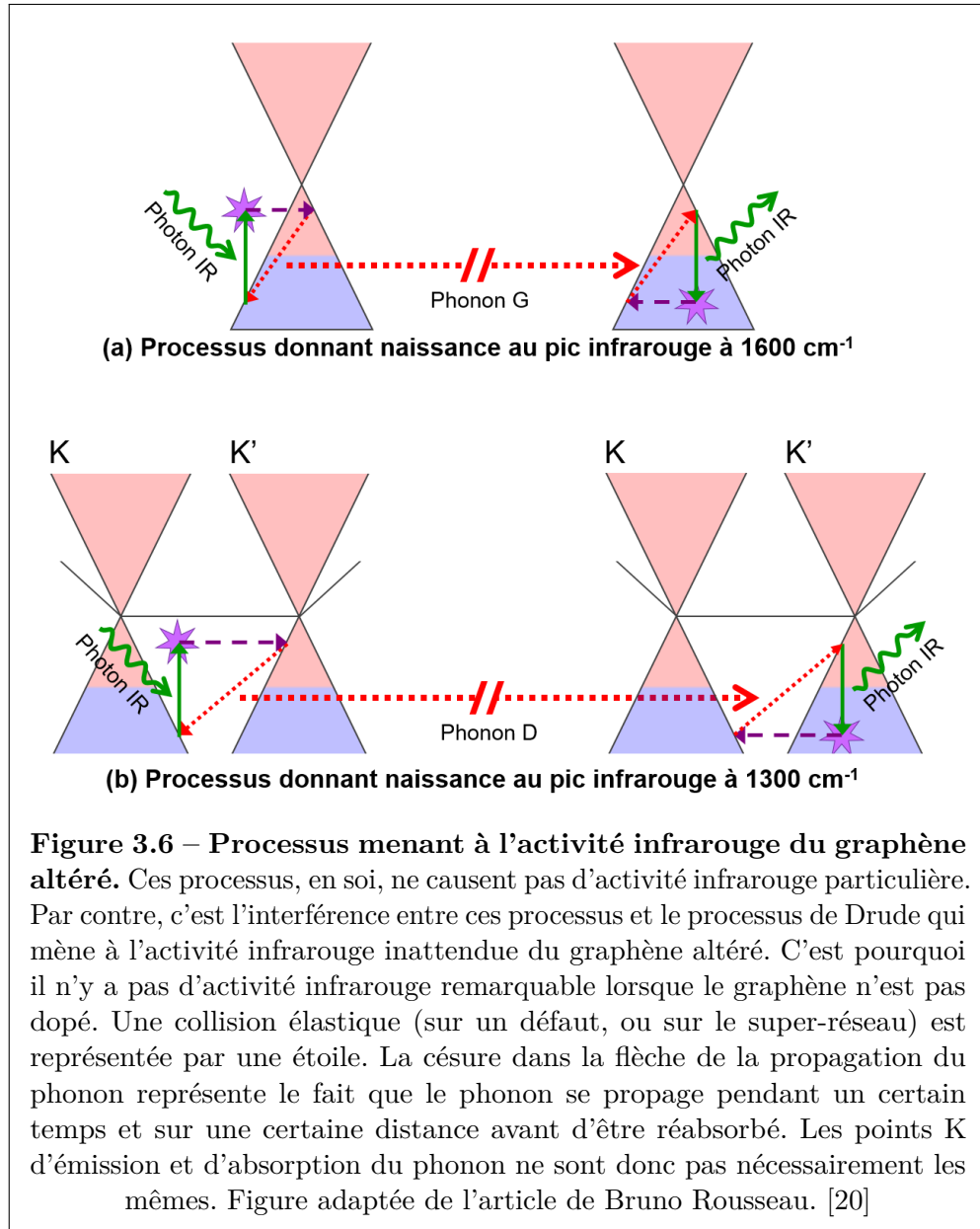
Nous avons ainsi décrit un système dans lequel des phonons sont indirectement couplés avec les photons. Ainsi, les modes phononiques peuvent donner naissance à une activité infrarouge, même si les règles de symétries interdisent un couplage direct des phonons avec les photons.

Le modèle rigoureux [20] présente de manière plus précise la nature exacte des interactions entre les photons, les électrons et les phonons. La figure 3.6 présente une version schématisée de ces interactions.

### 3.3 Prédictions

Si ce modèle est vrai, nous pouvons faire quelques prédictions quant au comportement de nos pics infrarouges.

- **Les pics doivent prendre une forme asymétrique :** en effet, l'existence de ces pics étant due à une résonnance de Fano, les pics doivent être asymétriques, avec une partie où le signal est plus faible que le signal de base.
- **L'intensité des pics doit être croissante en fonction du dopage :** le phénomène requiert la présence d'électrons libres dans le graphène. Plus le dopage est élevé, plus il y a d'électrons dans le système, et ainsi, plus grand sera le pic de Drude. Dans le modèle de Fano, plus l'amplitude du premier oscillateur est grande, plus il y aura d'énergie transférée au second oscillateur.
- **Pour du graphène fonctionnalisé, l'intensité des pics doit être croissante en fonction du taux de fonctionnalisation :** le phénomène requiert la possibilité de collisions, sans quoi il n'y a pas de couplage entre les électrons et les phonons. Pour provoquer des collisions, il faut ajouter du désordre au graphène. Fonctionnaliser le graphène est une bonne manière



d’introduire des défauts. Plus le désordre est important, plus la probabilité de collision est élevée, plus le couplage sera fort, et donc, plus le pic de résonance de Fano sera prononcé.

- **Pour des bicouches de graphène, l’intensité des pics doit être croissante en fonction du couplage entre les couches :** une autre manière d’introduire du désordre est d’ajouter une seconde couche. Cette seconde couche vient perturber périodiquement la structure de bande du graphène sous-jacent.

Le modèle rigoureux [20] nous permet de prédire, en plus, que :

- **Les pics observés doivent être proches de  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  :** même si ce phénomène nous permet de contourner la règle de sélection interdisant l'activité infrarouge du graphène, il faut quand même respecter d'autres règles de conservation.
- **Seul le pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  peut être observé dans les bicouches de graphène :** une collision causée par un désordre périodique ne permet pas de transférer de l'énergie à un mode à  $K$ , contrairement à une collision sur un défaut ponctuel. Plus de détails sur ce point seront donnés à la section 5.3.2.
- **Pour du graphène fonctionnalisé, l'intensité des pics est linéairement proportionnelle au taux de greffage.**
- **L'intensité des pics est linéaire en fonction du dopage.**
- **La position des pics n'est pas modulée en fonction du taux de fonctionnalisation.**
- **La position du pic à  $1300\text{ cm}^{-1}$  est modulée en fonction du dopage, mais pas celle du pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  :** on s'attend à une légère augmentation de la position du pic à  $1300\text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage.

La suite de ce mémoire est consacrée à la vérification expérimentale de ces prédictions.

## CHAPITRE 4

### MÉTHODOLOGIE

Maintenant que notre hypothèse de travail a bien été posée, il faut détailler la méthode avec laquelle nous allons la vérifier.

Notre modèle vise à expliquer l'apparition de pics d'activité infrarouge inattendus dans les bicouches de graphène et dans le graphène fonctionnalisé. Ce modèle fait certaines prédictions quant au comportement des pics en fonction de la nature et de l'intensité de l'altération. Alors, pour vérifier si le modèle fonctionne bien, nous allons fabriquer une grande variété d'échantillons en faisant varier l'un ou l'autre des paramètres pris en compte par le modèle, et nous allons vérifier si le comportement du spectre infrarouge résultant est compatible avec celui prédit.

Dans le cadre de ces travaux, plusieurs types de graphène ont été étudiés. Ils se déclinent dans trois grandes catégories :

- Le **graphène natif** est du graphène monocouche et exempt de défauts.
- Les **bicouches de graphène** sont constituées de deux monocouches de graphène superposées. Les échantillons de bicouches de graphène ont été obtenus par deux techniques différentes :
  - Les **bicouches natives** sont des bicouches apparues naturellement pendant le processus de croissance du graphène.
  - Les **bicouches artificielles** sont des bicouches créées en superposant manuellement deux monocouches.
- Le **graphène fonctionnalisé** est une monocouche de graphène à laquelle nous avons, par processus chimique, attaché des greffons ; une molécule quelconque pouvant posséder des propriétés chimiques ou électriques intéressantes.

Dans tous ces cas, les grandes étapes du processus expérimental étaient les suivantes :

1. Synthétiser un morceau de graphène natif.
2. Si désiré, altérer le graphène, en en faisant des bicouches artificielles ou en le fonctionnalisant.
3. Transférer le graphène sur un substrat approprié pour les mesures désirées.
4. Si nécessaire, doper l'échantillon.

## 5. Caractériser l'échantillon.

Chacune de ces étapes sera détaillée ci-dessous.

### 4.1 Synthèse du graphène (monocouches et bicouches natives)

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir du graphène. Le présent mémoire portant principalement sur la caractérisation du graphène, et non pas sur sa synthèse, nous ne ferons pas une étude exhaustive de toutes ces méthodes. Dans le cadre de nos recherches, le graphène utilisé a été crû dans nos laboratoires par notre collègue avec la méthode CVD (*Chemical Vapor Deposition*, dépôt chimique en phase vapeur). [47] Elle consiste à exposer un substrat à un flot d'un gaz riche en carbone à très haute température (entre 800 et 1000 °C environ). Sous l'effet de la chaleur, les molécules du gaz se décomposent, produisant du carbone élémentaire. Ce carbone se dépose à la surface du substrat et s'y recombine pour y former une couche de graphène. [48]

Dans notre cas, le substrat utilisé est le cuivre et le gaz utilisé est le méthane. Ces choix sont motivés par les propriétés catalytiques exceptionnelles du cuivre (que j'expliquerai plus en détail ci-dessous), ainsi que la simplicité et la disponibilité du gaz méthane.

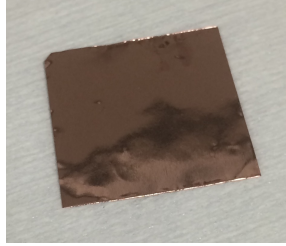
Les grandes lignes du déroulement du processus de croissance CVD sont les suivantes [47] :

1. Des substrats de cuivre sont introduits dans un four.
2. On fait le vide dans le four, puis on le chauffe jusqu'à la température désirée.
3. Une fois la température atteinte, on introduit une faible pression de méthane.
4. Les molécules de méthane qui entrent en contact avec le cuivre thermalisent avec celui-ci, et, sous l'effet de la température, se décomposent.
5. Les atomes d'hydrogène s'en vont, alors que les atomes de carbone sont juste assez attirés par la surface de cuivre pour y rester.
6. Les atomes de carbone diffusent à la surface jusqu'à rencontrer un défaut, ou un autre atome de carbone diffusant, auquel ils se lient.
7. Cela constitue alors un centre de nucléation, autour duquel la croissance du domaine cristallin se déroulera.
8. Lorsque toute la surface de cuivre est recouverte d'une couche de graphène, la réaction cesse. En effet, lorsqu'une molécule de méthane se décompose en touchant un domaine de graphène déjà crû, l'atome de carbone n'est pas assez lié à cette surface pour y rester collé. C'est donc une réaction

auto-limitée qui cesse lorsque tout le substrat est recouvert par une et une seule couche de graphène.

Le fait que le carbone ne pénètre pas à l'intérieur du cuivre, mais plutôt se lie à sa surface, et que ce lien soit juste assez fort pour que le carbone ne s'envole pas, mais juste assez faible pour que le carbone ne reste pas immobile et diffuse à la surface, confère au cuivre des propriétés catalytiques exceptionnelles pour la croissance facile de graphène en monocouches.

Notons que la croissance CVD produit normalement du graphène polycristallin. En effet, un même substrat peut comporter plusieurs milliers de sites de nucléation, et chacun d'entre eux sera à l'origine d'un domaine du graphène. De plus, aucune orientation de croissance particulière n'est favorisée, alors chacun des domaines cristallins peut être dans une orientation différente de ses voisins.<sup>1</sup>



**Figure 4.1 – Morceau de graphène CVD crû sur cuivre.**

Plus précisément, voici les paramètres exacts de nos croissances [47] :

- Substrat : Cuivre (Épaisseur 25  $\mu\text{m}$ , largeur d'environ  $2 \times 2 \text{ cm}$ )
- Gaz :
  - Méthane ( $\text{CH}_4$ , Grade 3.7) ; Pression partielle : 500 mtorr
  - Hydrogène ( $\text{H}_2$ , Grade 5) ; Pression partielle : 50 mtorr
  - Un filtre purificateur DEOXO™ réduit les traces d'oxygène du mélange de gaz à la proportion  $\text{O}_2 < 1 \text{ ppb}$ .
- Température de chauffage : 1000  $^\circ\text{C}$
- Temps de croissance : 45 minutes

Le gaz hydrogène est introduit tout le long du processus alors que le gaz méthane n'est introduit que pendant le temps passé à 1000  $^\circ\text{C}$ . Il est absent pendant le chauffage et le refroidissement.

---

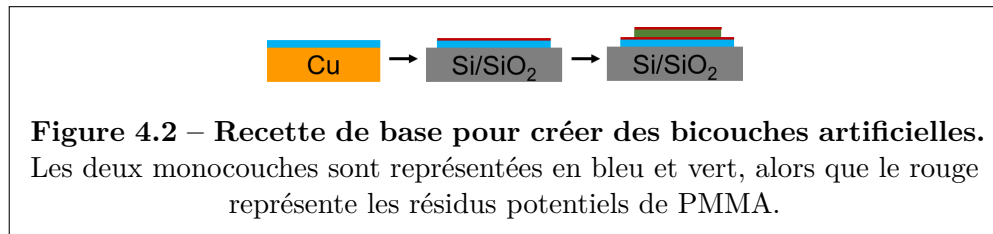
<sup>1</sup>En prenant des précautions particulières, notamment, en utilisant du cuivre purifié et monocristallin, et en faisant les croissances très lentement, il est possible d'obtenir du graphène monocristallin par croissance CVD. [49] C'est toutefois une technique très laborieuse qui n'a pas été utilisée pour la synthèse des échantillons du présent mémoire.

On peut voir, à la figure 4.1, un morceau de cuivre après le processus de croissance. Il est couvert de graphène, mais celui-ci est si transparent qu'il est invisible à l'œil.

Nous avons remarqué que lorsque le gaz méthane est maintenu lors du refroidissement, nous obtenons des îlots de bicouches de graphènes sur notre substrat. [47] Les raisons de l'apparition de ces bicouches dépassent la portée de ce travail ; néanmoins, ces échantillons avec des bicouches natives (par opposition à des bicouches artificielles) ont été utilisés dans le cadre du présent travail.

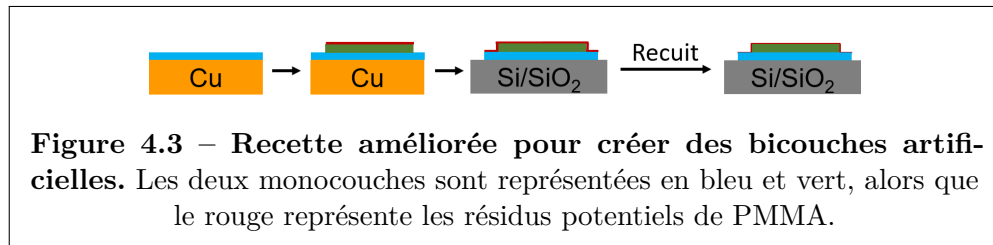
## 4.2 Fabrication de bicouches artificielles

Les bicouches artificielles sont créées en empilant manuellement deux monocouches de graphène. Pour ce faire, deux différentes recettes ont été employées. Voici la description de ces deux recettes.



La recette de base est la suivante (Figure 4.2) :

1. Une première couche de graphène est transférée sur le substrat de destination.
2. Une seconde couche de graphène est transférée par-dessus la première couche.



La recette améliorée est la suivante (Figure 4.3) :

1. La deuxième couche de graphène est transférée directement sur la première couche de graphène, alors que celle-ci est encore sur cuivre.
2. L'empilement des deux couches est transféré sur le substrat de destination.
3. Le tout est recuit à l'air à 400 °C pendant 2h.

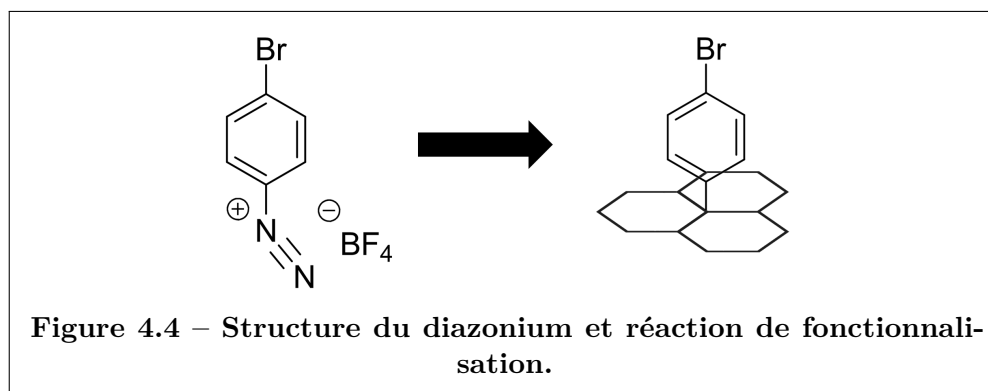


Dans les deux cas, une étape de transfert se fait selon la recette de transfert standard présentée à la section 4.4 ; les différents acronymes utilisés dans la présente section y sont expliqués.

La recette améliorée comporte deux avantages sur la recette de base : premièrement, en transférant la seconde couche directement par-dessus la première, on évite d'exposer la première couche au PMMA. Malgré le rinçage à l'acétone et à l'IPA, le PMMA laisse des résidus sur le graphène. En transférant successivement une couche l'une par-dessus l'autre, on emprisonne ainsi des résidus entre les deux couches, ce qui nuit à leur couplage. Avec la recette améliorée, l'interface entre les deux couches n'est exposée qu'à la solution d'APS et à de l'eau déionisée.

Deuxièmement, l'étape du recuit favorise l'adhésion entre les couches, et brûle certains résidus de PMMA. [50]

### 4.3 Fonctionnalisation du graphène



Dans le cadre du présent travail, une seule technique de fonctionnalisation a été utilisée, que voici. La molécule fonctionnalisante est le tétrafluoroborate de 4-Bromobenzenediazonium. Pour simplifier, elle sera désignée, dans le reste de ce travail, par le terme « diazonium ». Sa structure et la réaction de fonctionnalisation sont présentées à la figure 4.4. [42]

Cette molécule a été choisie pour deux raisons. Premièrement, elle contient du brome, une molécule qui se distingue très clairement du carbone et de n'importe quelles autres impuretés que le graphène serait susceptible de rencontrer à travers nos manipulations. Ainsi, l'analyse de spectres XPS en sera grandement facilitée, étant donné qu'on pourra être certain que les pics de brome observés seront dus à un greffon. Deuxièmement, en ayant la même structure que nitrobenzènediazonium (où un atome d'azote remplace le brome), elle a une chimie très similaire à

cette molécule. Or, la littérature a bien étudié la fonctionnalisation du graphène par le nitrobenzènediazonium, et nous fournit donc des recettes que l'on sait fonctionnelles.

Le graphène, tel que crû (directement sur son substrat de cuivre), est trempé dans une solution de diazonium dissout dans de l'acétonitrile (ACN). La réaction de fonctionnalisation se déroule alors spontanément. [51] Le temps de trempage et la concentration variaient d'un échantillon à l'autre ; ils seront spécifiés en temps opportun à la section 5.

Il est important que le graphène soit sur cuivre : la réaction n'est pas spontanée si le graphène est transféré sur silicium avant le trempage. Lorsque le graphène est sur silicium, il est possible de le fonctionnaliser, mais alors, il faut forcer la réaction par électrochimie. [42, 52]

Immédiatement à la fin du temps de fonctionnalisation, le cuivre est trempé dans de l'ACN pur pour diluer au maximum le soluté et mettre fin au processus de fonctionnalisation. L'échantillon est ensuite séché avec un jet d'azote.

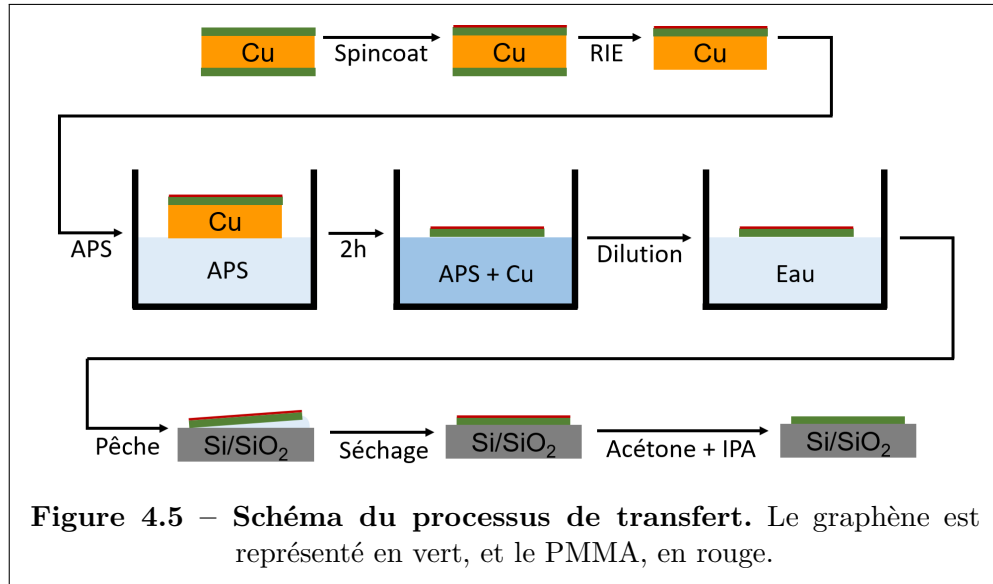
Afin d'éviter toute contamination, toute la verrerie utilisée pour ce processus avait été préalablement nettoyée par de l'acétone, de l'isopropanol (IPA), et de l'ACN, de manière à retirer toute impureté susceptible de se solubiliser dans la solution fonctionnalisante.

Le protocole de fonctionnalisation ainsi que l'analyse du processus de fonctionnalisation sont fortement inspirés de l'étude que notre collègue Minh Nguyen a effectuée dans le cadre de sa maîtrise. [53]

#### 4.4 Transfert du graphène sur substrat

Le transfert du graphène consiste à le retirer de son substrat de croissance (le cuivre) et le déposer sur le substrat de travail désiré.

Dans le cadre de cette maîtrise, seuls des substrats de Si/SiO<sub>2</sub> dopé, de Si/SiO<sub>2</sub> intrinsèque, et de BaF<sub>2</sub> ont été utilisés. Le choix du substrat est motivé par les mesures devant être faites sur l'échantillon. Le Si/SiO<sub>2</sub> est le substrat utilisé la plupart du temps étant donné son faible coût et sa robustesse. Par contre, il est opaque à l'infrarouge. Pour la spectroscopie infrarouge, nous aurons donc plutôt recours à un substrat de BaF<sub>2</sub>, même si ce matériau est beaucoup plus fragile et coûteux.

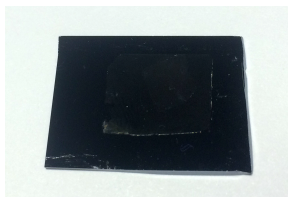


La technique de transfert utilisée est inspirée de celle présentée dans [54]. Voici les étapes du processus de transfert (Figure 4.5) :

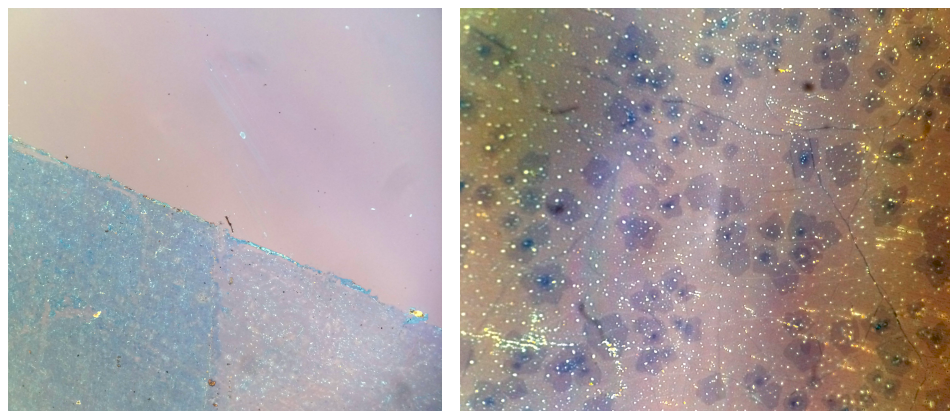
1. Une face de l'échantillon est recouverte de polyméthacrylate de méthyle (*Polymethyl methacrylate*, PMMA) par technique de « spincoat ». La solution de PMMA est de concentration de 4% m/v, dans un solvant de chlorobenzène. Le temps de spincoat est de 40 secondes, à 4000 rpm. Puis, on laisse sécher 2 heures.
2. La face opposée à la face spincoatée est exposée au RIE (pour *Reactive-Ion Etching*, gravure par ions réactifs), afin d'en enlever le graphène. Le plasma utilisé est composé d'oxygène, à une pression de 125 mTorr et un débit de 10 sccm, et excité par un générateur micro-ondes à une puissance de 100 W. L'échantillon y est exposé pendant 1 minute.
3. L'échantillon est flotté (la face recouverte de PMMA vers le haut) sur une solution de persulfate d'ammonium (*Ammonium persulfate*, APS) de concentration 0.1 M, afin de dissoudre le cuivre.
4. Une fois le cuivre dissout (ce qui prend d'une à deux heures), l'échantillon flottant est transféré successivement dans deux cristallisoirs remplis d'eau déionisée pour diluer la solution de persulfate au maximum.
5. L'échantillon est pêché avec le substrat désiré. (Le substrat avait été préalablement nettoyé par sonication dans de l'acétone pendant 15 minutes et de l'isopropanol (IPA) pendant 5 minutes, puis séché par jet d'azote.)
6. L'échantillon est laissé à sécher à l'air ambiant (protégé par un pétri) pendant plusieurs heures, typiquement toute la nuit.
7. L'échantillon est trempé dans un pétri d'acétone pendant 1h, afin de dissoudre

le PMMA. Il est ensuite trempé dans un pétri d'IPA pendant 15 minutes afin de retirer les résidus d'ac  t  ne.

8. L'échantillon est finalement séché à l'aide d'un jet d'azote.



**Figure 4.6 – Photo d'un échantillon après transfert.** Cet échantillon est une bicouche artificielle sur un substrat de silicium. On peut distinguer la bordure des 2 morceaux de graphène.



**Figure 4.7 – Microphotographies de bicouches de graphène.**    gauche, une bicouche artificielle à la frontière de l'échantillon. On voit clairement la région bicouche (en bas à gauche), la région monocouche (en bas à droite), et la région sans graphène où seul le substrat est visible (en haut).    droite, une croissance de bicouches natives. On peut distinguer des îlots de multiples formes et tailles. Certains îlots ont, en leur centre, un début de croissance tricouche ! (Les tricouches paraissent plus sombres encore.) Sur les deux photos, les points brillants sont des résidus ou saletés laissés par le processus de transfert. Le contraste des deux photos a été augmenté afin de mieux distinguer les détails.

La figure 4.6 présente une photo d'un échantillon typique une fois le transfert complété, et la figure 4.7 présente des images prises au microscope de deux échantillons.

## 4.5 Dopage du graphène

Certaines des mesures effectuées dans le cadre de cette maîtrise requéraient de doper le graphène. Tel qu'il a été expliqué à la section 2.2.3, nous avons choisi de doper le graphène par la méthode chimique. Cette méthode a été préférée à la méthode du champ électrique pour deux raisons. Premièrement, elle est beaucoup plus simple à réaliser, ne nécessitant qu'un trempage et un séchage, relativement à l'installation d'un montage électrique complexe. Deuxièmement, elle permet d'atteindre des taux de dopages beaucoup plus élevés.

Toutefois, cette technique comporte deux désavantages : premièrement, il est difficile de déterminer quel est le taux de dopage exact de l'échantillon à la fin du processus de dopage. Deuxièmement, il est impossible de moduler in situ le niveau de dopage ; il faut répéter le processus au complet pour modifier le niveau du dopage.<sup>2</sup>

Le principal dopant utilisé dans le cadre de ce mémoire est le DDQ (2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone). Le DDQ est électronégatif, donc il retire des électrons au graphène, donc le dope p.<sup>3</sup>

Le processus de dopage est le suivant :

1. L'échantillon est trempé dans une solution de DDQ dissout dans de l'ACN pendant 10 minutes. La concentration de la solution est choisie selon le niveau de dopage désiré pour la mesure ; elle sera donc spécifiée en temps opportun dans la section 5.
2. Une fois le temps de trempage écoulé, et sans rincer l'échantillon, on le sèche au jet d'azote.<sup>4</sup>

Si l'on désire doper à un niveau plus faible un échantillon ayant été précédemment dopé à un niveau plus élevé, on trempe d'abord l'échantillon dans de l'ACN pur pendant 10 minutes avant de le transférer à la solution dopante. Afin d'éviter toute contamination, toute la verrerie utilisée pour ce processus avait été préalablement nettoyée par de l'acétone, de l'IPA, et de l'ACN, de manière à retirer toute impureté susceptible de se solubiliser dans la solution dopante.

---

<sup>2</sup>Avec un champ électrique, il n'aurait suffi que de modifier l'intensité du champ, ce qui peut se faire sans même retirer l'échantillon de l'appareil de mesure.

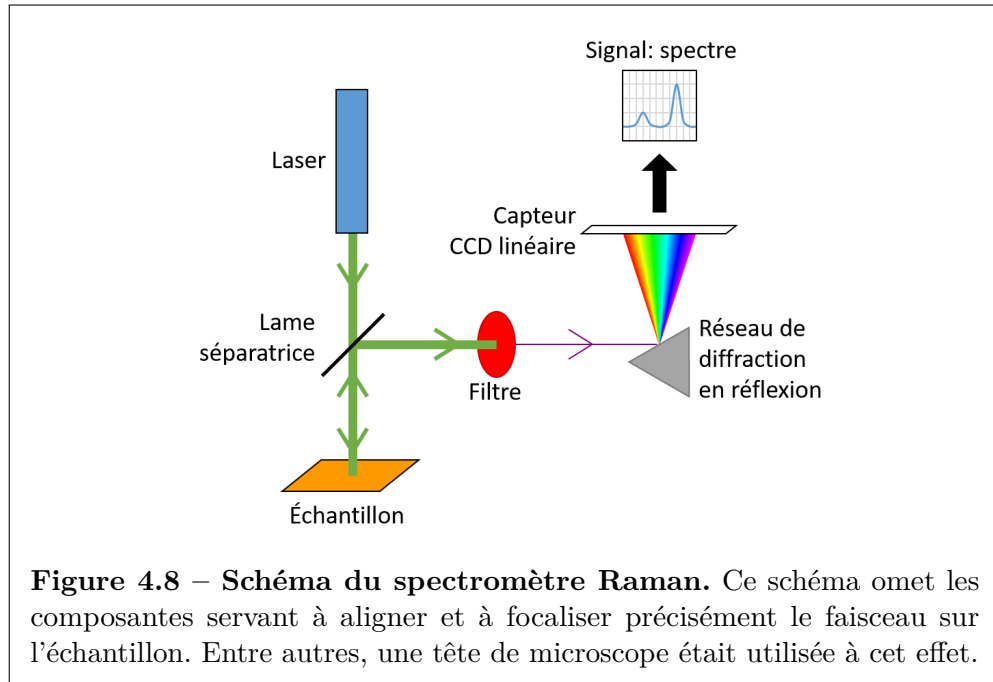
<sup>3</sup>Pour doper n, il avait été tenté d'utiliser de l'hydrazine dissoute dans de l'eau. Malheureusement, les résultats n'ont pas été concluants : aucun effet n'a été observé suite à ce processus, contrairement au dopage p, alors cette avenue a été abandonnée. Il est très difficile de doper n, parce que l'oxygène ambiant dope p naturellement. Il est donc possible que l'hydrazine ne réussissait pas à « vaincre » l'effet de l'oxygène.

<sup>4</sup>Si la concentration de DDQ était très élevée, on peut voir sur l'échantillon un résidu de DDQ séché

## 4.6 Caractérisation des échantillons

Après avoir synthétisé et altéré le graphène, il faut le caractériser pour pouvoir le comparer au modèle. Dans la section 2.3, nous avons détaillé le principe de fonctionnement des différentes techniques de mesure employées dans le cadre de ce mémoire. Ici, nous énumérerons plutôt les détails techniques propres à l'équipement utilisé et aux conditions d'acquisition.

### 4.6.1 Spectroscopie Raman point-par-point



Les spectres Raman présentés dans le cadre du présent travail ont tous été mesurés avec un spectromètre Raman personnalisé monté sur une table optique. Ce spectromètre permet de mesurer le spectre Raman d'un point à la surface de l'échantillon. Un schéma de ce spectromètre est présenté à la figure 4.8.

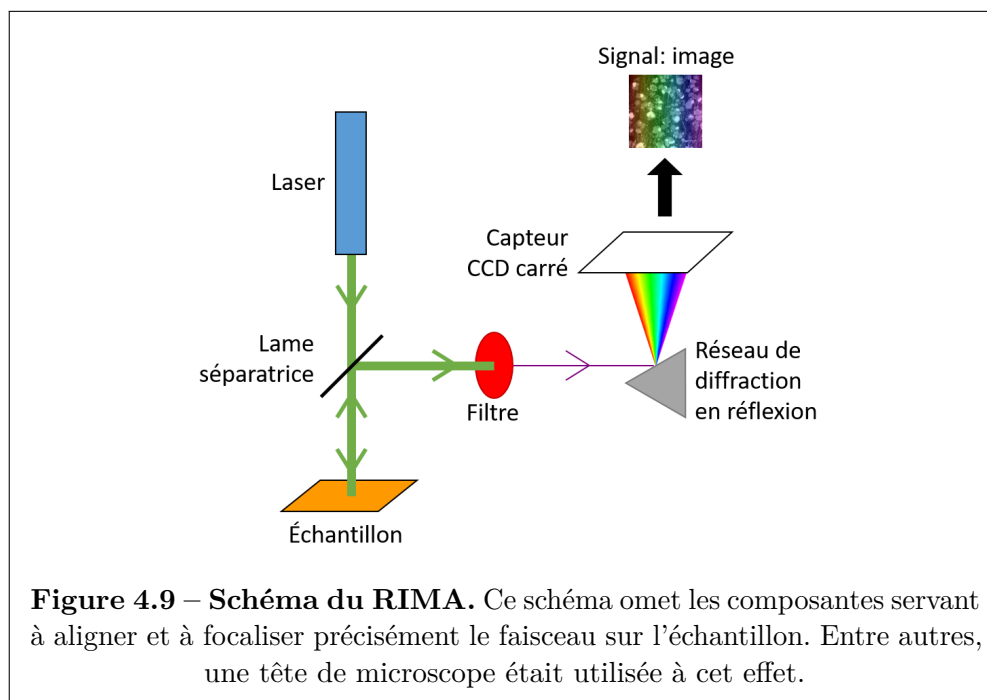
Le spectromètre fonctionne ainsi : un faisceau laser monochromatique est focalisé sur l'échantillon. La lumière réfléchie est filtrée pour éliminer celle de la même longueur d'onde que celle du laser, et ne laisser passer que les photons Raman. Le faisceau est ensuite dispersé par réseau de diffraction, et les photons dispersés sont collectés sur un capteur CCD linéaire. Puisque le réseau de diffraction disperse les photons à des angles légèrement différents selon leur longueur d'onde, chaque tranche du capteur CCD est exposée à une longueur d'onde différente. Le nombre de photons collectés par chaque cellule trace donc le spectre Raman de l'échantillon.

La source laser a une longueur d'onde de 532 nm ; et une puissance de 0.8 mW atteignait l'échantillon. Le faisceau était focalisé et recueilli par un objectif 50x.

La durée d'exposition était ajustée pour obtenir un rapport signal-sur-bruit satisfaisant ; une acquisition d'une durée de 3 à 5 minutes était généralement suffisante pour du graphène sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  ; alors qu'une acquisition d'une durée de 10 à 20 minutes était requise sur un substrat de  $\text{BaF}_2$ .

Le spectre acquis par ce spectromètre comportait beaucoup de pics parasites dus aux rayons cosmiques. Pour les éliminer de manière automatisée, un filtre de Hampel a été utilisé. Un filtre de Hampel est une routine logicielle agissant sur un ensemble de données brutes afin d'identifier et d'éliminer les données aberrantes. Le fonctionnement de cet algorithme est détaillé à l'annexe B.

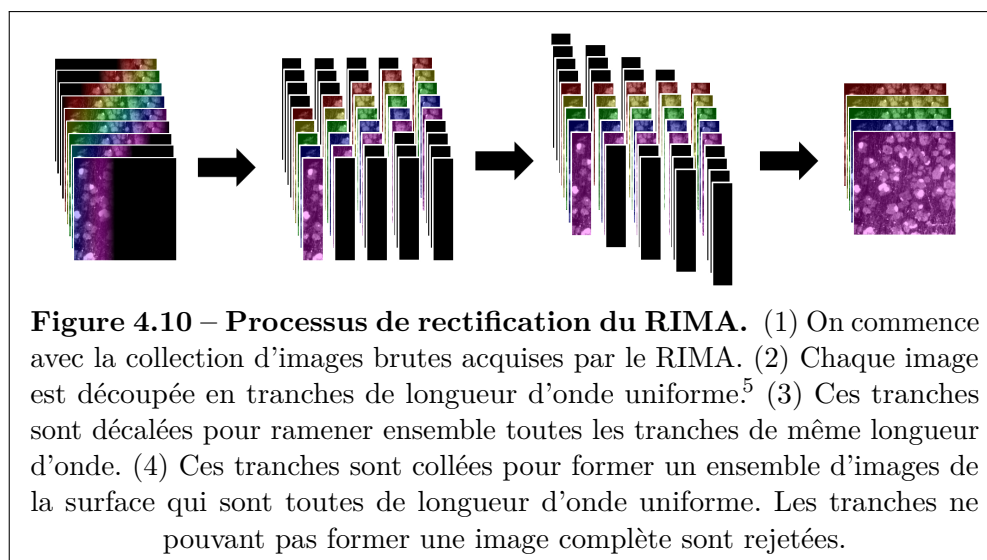
#### 4.6.2 Imagerie Raman



L'imagerie Raman a été réalisée grâce au RIMA<sup>TM</sup>, un imageur Raman développé par Photon etc., [55] dont le schéma est présenté à la figure 4.9. Un imageur Raman se distingue d'un spectromètre Raman classique car, au lieu de mesurer le spectre d'un seul point, il obtient une image bidimensionnelle complète d'une région de l'échantillon, où chaque pixel a un spectre complet. On peut donc extraire une

image de l'activité Raman, résolue dans l'espace, pour une longueur d'onde de notre choix.

Le principe de fonctionnement du RIMA est très similaire à celle d'un spectromètre classique. Toutefois, un soin particulier est apporté à maintenir le faisceau focalisé tout le long du trajet optique, et le capteur CCD est bidimensionnel au lieu d'être linéaire : ainsi, le signal collecté par le CCD est une image de la surface de l'échantillon ne contenant exclusivement que la longueur d'onde sélectionnée par l'angle du réseau de diffraction. Après un certain temps d'exposition, on applique une légère rotation au réseau de diffraction, de manière à projeter sur le capteur CCD une longueur d'onde légèrement différente. On répète ainsi jusqu'à ce que toute la gamme de longueurs d'onde désirées ait été acquise.



Puisque le réseau de diffraction disperse dans un angle légèrement différent chaque longueur d'onde, toutes les régions du capteur CCD ne sont pas exposées à la même longueur d'onde : ainsi, un côté de l'image est exposé à des photons de quelques dixièmes de nanomètres inférieurs à ceux de l'autre côté. C'est pour cela que le logiciel d'acquisition du RIMA applique un post-traitement aux données acquises, pour ramener sur la même image toutes les tranches d'images exposées aux photons de même longueur d'onde. Ce processus, appelé rectification, est illustré à la figure 4.10.

<sup>5</sup>En pratique, chaque tranche couvre une petite intervalle de longueurs d'onde. Par contre, plus on a acquis d'images, plus on peut découper nos images en un grand nombre de tranches, de plus en plus étroites. Plus les tranches sont étroites, plus la longueur d'onde est uniforme sur chacune d'entre elles, et meilleure sera la reconstruction.

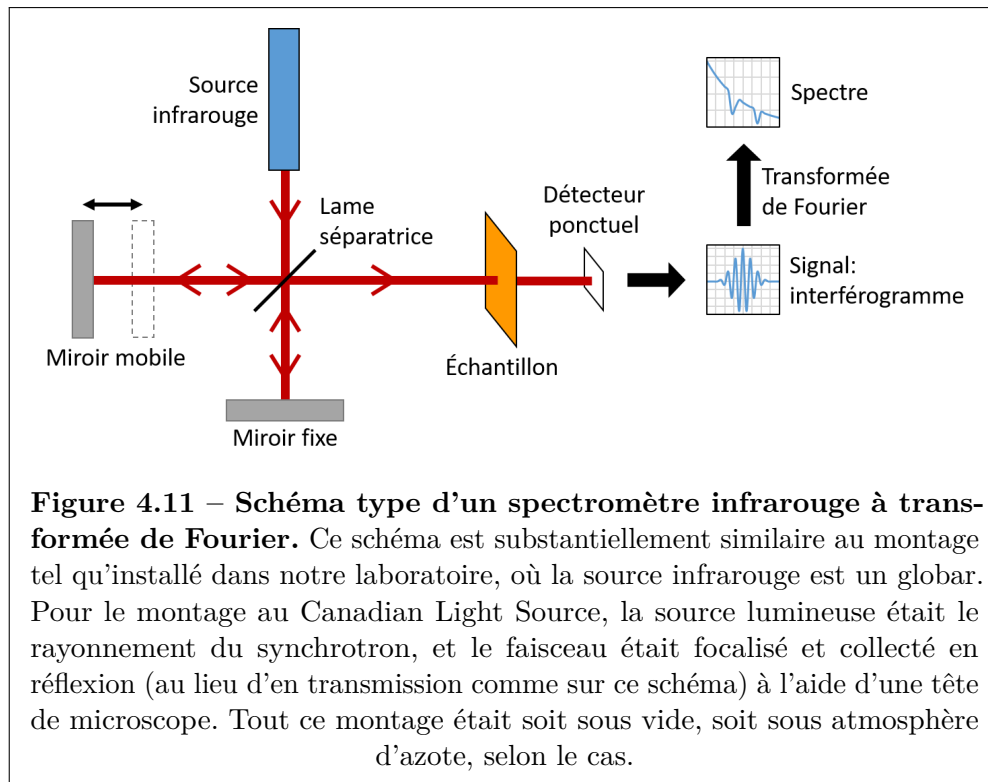


Dans le cadre du présent travail, voici les paramètres d'acquisition RIMA utilisés :

- Longueur d'onde du laser : 532 nm
- Puissance du laser : 3.7 W
- Objectif : 100x
- Résolution du capteur CCD : 1024 x 1024
- Résolution spectrale : 0.08 nm
- Temps d'exposition : 120 s par image

À 100x, chaque image couvre une région  $130 \times 130 \mu\text{m}$ .

#### 4.6.3 Spectroscopie infrarouge



Les spectres infrarouges ont été acquis par spectroscopie à transformée de Fourier. Dans cette technique, les spectres ne sont pas obtenus en dispersant la lumière (comme c'était le cas avec nos spectromètres Raman) ni par un monochromateur variable. Plutôt, on fait passer la lumière du signal dans un interféromètre de Michelson, où elle interférera avec elle-même selon sa composition spectrale, et la longueur des bras de l'interféromètre. La longueur d'un des bras de l'interféromètre est de longueur variable, de telle sorte qu'on peut varier la manière dont le signal

interfère avec lui-même. Enfin, l'intensité lumineuse captée par le détecteur dépend de la manière donc le signal interfère. On peut alors tracer un spectre de l'intensité du signal détecté en fonction de la longueur du bras que nous contrôlons ; on appelle ce spectre un interférogramme. Enfin, on n'a qu'à faire la transformée de Fourier de l'interférogramme pour obtenir le spectre optique désiré. Un schéma de ce montage est présenté à la figure 4.11. [56]

Nos spectres infrarouges ont été acquis à l'aide d'un spectromètre de modèle Vertex 80v. [57] Ils sont la moyenne de 1024 acquisitions consécutives, avec une résolution spectrale de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Afin d'obtenir le spectre du graphène seul, exempt du signal du substrat et autres contaminants, un spectre de référence était soustrait à chacune des mesures. Le spectre de référence était acquis avec les mêmes paramètres, mais il était pris sur une région du substrat exempte de graphène. Enfin, même si différentes précautions étaient prises pour éviter la présence de gaz le long du chemin optique qui pourrait induire des bandes parasites dans les spectres, un post-traitement numérique était appliqué afin d'éliminer toute bande résiduelle attribuable à l'humidité et au gaz carbonique. L'acquisition et le post-traitement ont été effectués à l'aide du logiciel fourni par le fabricant du spectromètre ; le logiciel OPUS Version 6.5.92.

Deux types de spectres ont été acquis : des spectres en transmission et des spectres en réflexion.

Les spectres en transmission ont été acquis avec un spectromètre que nous possédions, dans notre laboratoire. La source lumineuse était un globalar.<sup>6</sup> L'échantillon était monté sur un porte-échantillon dans la chambre du spectromètre, et coupait le trajet du faisceau lumineux. Seule la partie de la lumière transmise par l'échantillon atteignait donc le détecteur. Cette méthode ne nous permettait pas de cibler une région très précise de la surface de l'échantillon : en effet, le faisceau avait une largeur d'environ 2 mm au point où il croisait l'échantillon, donc le signal mesuré était le signal moyen de cette surface. Afin de réduire au maximum les signaux parasites des gaz présents dans l'air, l'enceinte du spectromètre était mise sous vide et pompée 20 minutes avant chaque mesure.

Les spectres en réflexion ont été acquis au Canadian Light Source (Centre canadien de rayonnement synchrotron), à Saskatoon. [59] La source lumineuse employée

---

<sup>6</sup>Un globalar est un élément chauffant constitué d'un matériau spécialement choisi pour avoir un rayonnement thermique le plus près possible d'un corps noir idéal. [58]

était le rayonnement synchrotron produit par leurs installations.<sup>7</sup> Le faisceau était focalisé sur l'échantillon grâce à leur microscope infrarouge Hyperion 3000 par un objectif 36x. La partie réfléchiée du faisceau atteignait ensuite le détecteur. Grâce à l'objectif, cette méthode nous permettait donc de mesurer des régions très précises de notre échantillon, produisant des spectres beaucoup plus propres. Afin de réduire au maximum les signaux parasites des gaz présents dans l'air, l'enceinte du spectromètre et du microscope était purgée avec un flot continu d'azote pendant au moins 20 minutes avant chaque série d'acquisitions.

#### 4.6.4 Microscopie par effet tunnel (STM)

Les images STM présentées dans le cadre du présent mémoire ont toutes été prises par un microscope STM Aarhus 150 installé dans nos laboratoires. Le microscope est installé sur une dalle antivibrations afin de minimiser les vibrations de l'environnement pouvant affecter la prise de mesures.

Les paramètres d'acquisition étaient les suivants :

- Échantillon : Graphène sur cuivre tel que crû, fonctionnalisé
- Pointe : Tungstène, clivage mécanique
- Pression du vide : 1.1 ntorr
- Tension appliquée :  $-0.5$  V
- Courant tunnel : 0.08 nA

Le gain, le filtre, et la vitesse de balayage étaient ajustés d'image en image afin d'en optimiser l'apparence : une vitesse d'acquisitions trop rapide produit une image floue, alors qu'une vitesse trop lente avait tendance à arracher les greffons. Un gain et un filtre plus faibles ont tendance à mieux épouser la surface, mais s'ils sont trop réduits, la pointe accroche la surface et la « gratte », ce qui produit des lignes horizontales indésirables sur l'image.<sup>8</sup>

Le STM requiert l'utilisation d'un échantillon conducteur électrique. Bien que le graphène soit conducteur, il est préférable qu'il soit déposé sur un substrat qui soit, lui aussi, conducteur. Ainsi, dans l'éventualité où, par malheur, la pointe

---

<sup>7</sup>Une source de rayonnement synchrotron est un anneau dans lequel tournent, à très grande vitesse, des électrons. Lorsqu'une particule chargée (comme un électron) suit une trajectoire courbe, elle émet un rayonnement électromagnétique dont l'énergie dépend de sa vitesse et de son rayon de courbure. [60] Dans notre cas, ces quantités étaient ajustées pour produire une lumière infrarouge entre 560 et 6000  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>8</sup>La présence occasionnelle de telles lignes est toutefois inévitable. Heureusement, un traitement d'image post-acquisition peut les atténuer ; ce qui est le cas sur les images STM présentées dans le présent mémoire.

STM venait à passer par dessus une fissure du graphène, elle verrait encore un conducteur, au lieu de toucher à un substrat isolant, ce qui endommagerait la pointe. Pour cette raison, toutes nos mesures STM ont été prises sur du graphène encore sur son substrat de croissance, le cuivre.

Le traitement et l'analyse des images STM a été effectuées à l'aide du logiciel WSxM Version 4.0 Beta 1. [61]

#### 4.6.5 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Les spectres XPS ont été acquis par notre collègue Minh Nguyen à l'aide d'un spectromètre XPS de marque SPECS installé dans nos laboratoires.

Les paramètres d'acquisition étaient les suivants [53] :

- Échantillon : Graphène fonctionnalisé transféré sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>
- Source de rayon X :
  - Anode : Aluminium
  - Tension : 12.5 kV
  - Puissance : 140 W
- Angles des rayons :
  - Source : 45°
  - Détecteur : 90°
- Résolution spectrale : 0.1 eV
- Énergie de passage : 10 eV
- Pression du vide : Inférieure à 10 ntorr

L'analyse des spectres XPS a été effectuée à l'aide du logiciel CasaXPS Version 2.3.16. [62] Ce logiciel permet de calculer l'intensité intégrée de chacun des pics de composition atomique, et compense correctement ces intensités pour tenir compte de leur section efficace respective.

## CHAPITRE 5

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

Il est enfin temps de présenter le cœur de ce mémoire, soit nos résultats expérimentaux et leur analyse.

Les résultats portant sur les bicouches de graphène seront présentés en premier, suivis des résultats portant sur les monocouches de graphène fonctionnalisés. Enfin, nous ferons une analyse comparant ces deux types de graphène, ainsi que la validité globale du modèle.

#### 5.1 Bicouches de graphène

Les premières recherches que nous avons menées dans le cadre de cette maîtrise ont porté sur les bicouches de graphène. Nous voulons vérifier quelle est la dépendance du spectre infrarouge des bicouches du graphène en fonction de son dopage et de l'intensité du couplage entre les couches. Cela requiert d'abord de mesurer quelle est l'intensité du couplage ! Nous avons déterminé cela avec la spectroscopie Raman. Nous présenterons donc d'abord notre étude du spectre Raman des bicouches, puis notre étude de leur spectre infrarouge.

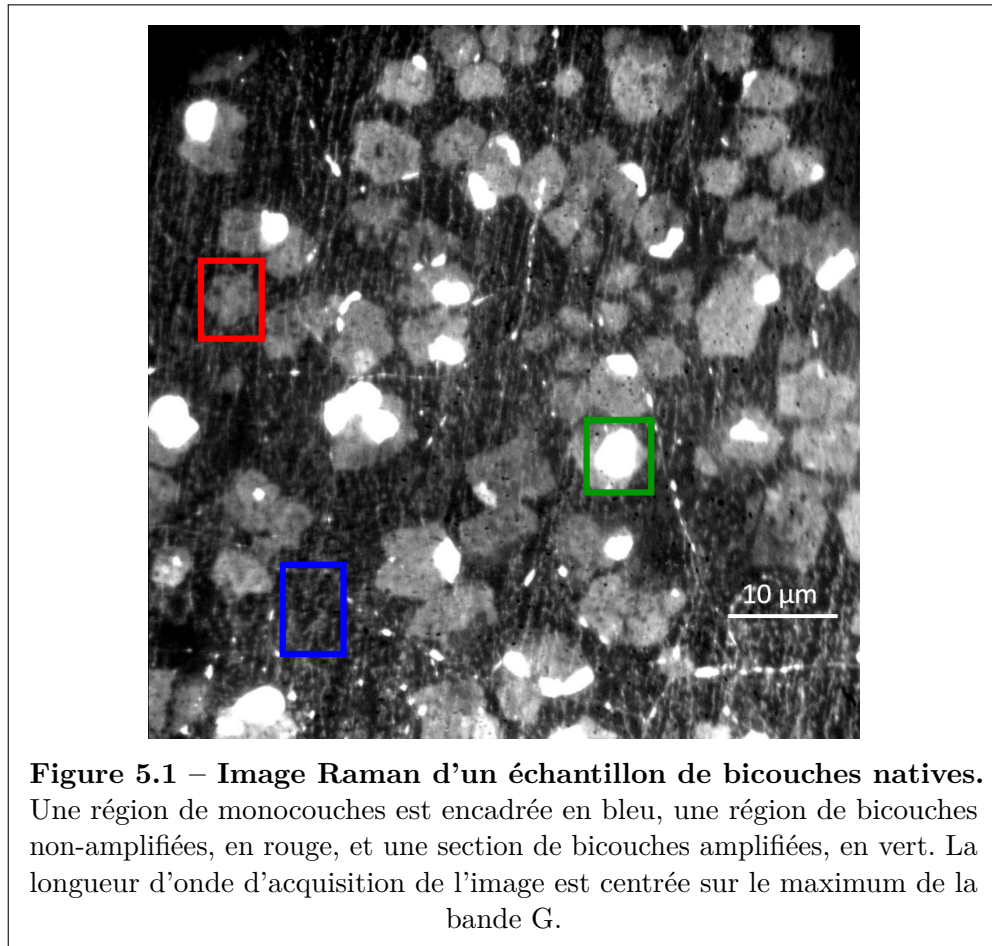
##### 5.1.1 Spectres Raman

Le phénomène d'amplification Raman, décrit à la section 2.3.1.5, est un bon outil pour mesurer le couplage entre les couches. En effet, bien que l'intensité de l'amplification dépende de l'angle entre les couches, toutes nos méthodes de synthèse de bicouche créent des bicouches avec certaines régions amplifiées. Ainsi, on peut mesurer l'intensité de l'amplification dans ces régions pour déterminer l'intensité du couplage sur toute la bicouche.

Nous caractériserons l'intensité du couplage par le ratio de l'intensité de la bande G pour des bicouches amplifiées sur l'intensité de la bande G pour des bicouches non-amplifiées ( $\frac{I_{G,2L}^*}{I_{G,2L}}$ ).

#### 5.1.1.1 Bicouches natives

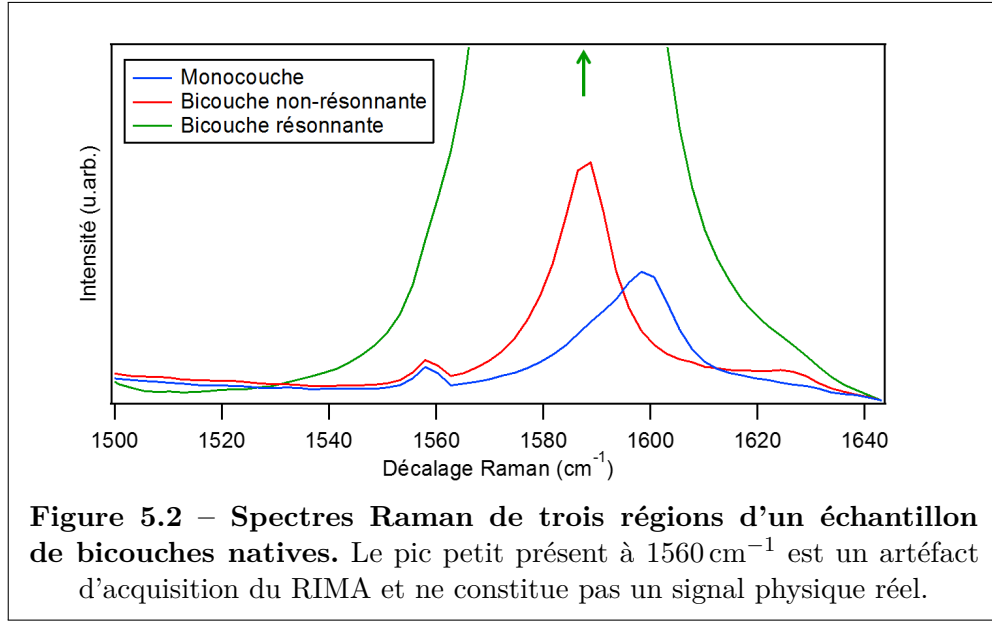
Les bicouches natives devraient, intuitivement, avoir le meilleur couplage entre elles. En effet, puisqu'elles sont apparues naturellement lors du processus de croissance du graphène, dans une atmosphère contrôlée, il n'y a aucune saleté qui peut s'être intercalée entre les deux couches.



Comme on peut le voir à la figure 5.1, les bicouches amplifiées se démarquent clairement de celles qui ne le sont pas. Le laser utilisé par le RIMA étant un laser de 532 nm, on peut, en appliquant la formule 2.7, déterminer que l'angle de ces bicouches est de  $(12.5 \pm 1.0)^\circ$ .

À la figure 5.2, on compare les spectres des trois régions encadrées de la figure 5.1. Plusieurs constatations intéressantes peuvent être faites à partir de ce graphique :

- L'intensité d'une bicouche non-amplifiée est à peu près le double de celle de la monocouche.



- L'intensité d'une bicouche amplifiée est beaucoup plus élevée. En fait, le ratio  $\frac{I_{G,2L}^*}{I_{G,2L}}$  est 15.6 !
- La position du pic G des deux bicouches a été réduite d'environ  $10\text{ cm}^{-1}$  relativement à la monocouche. Cela respecte qualitativement, mais non pas quantitativement, la relation décrite par l'équation 2.5.<sup>1</sup>
- Un petit pic est apparu sur la bicouche non-amplifiée à environs  $1625\text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est un pic R'. À partir du modèle décrit dans la référence 25, cela signifie que cette bicouche a un angle d'environ  $7^\circ$ .

Ces constatations sont toutes compatibles avec la théorie décrite à la section 2.3.1.

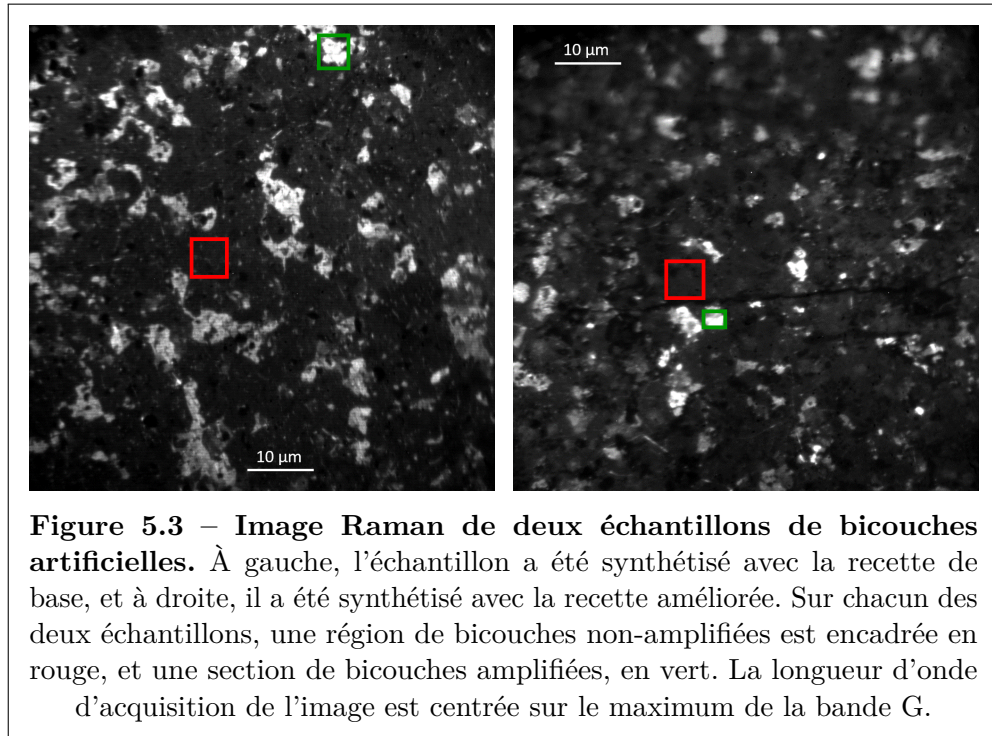
#### 5.1.1.2 Bicouches artificielles

Nos monocouches sont polycristallines ; elles sont constituées d'une distribution de domaines ayant des angles aléatoires relativement l'une à l'autre. Lorsqu'on superpose ces monocouches, l'angle relatif entre les deux couches devrait lui aussi être aléatoire, de telle sorte que nos bicouches seront constituées d'une multitude de domaines, chacun ayant un angle de commensuration aléatoire. Ainsi, il est

<sup>1</sup>L'équation 2.5 prévoit une position de  $1587.1\text{ cm}^{-1}$  pour le pic G d'une monocouche, mais nous avons mesuré  $1599\text{ cm}^{-1}$ , soit une erreur de  $12\text{ cm}^{-1}$ . L'équation prévoit de plus que la position du pic G soit réduite de  $2.8\text{ cm}^{-1}$  lorsqu'on passe à une bicouche, mais nous avons mesuré une réduction de  $11\text{ cm}^{-1}$  ! Comme nous l'avons expliqué au moment de présenter l'équation, ces erreurs sont attendues car de nombreux autres facteurs que nous n'avons pas contrôlés, comme le stress et le dopage, peuvent produire des décalages de taille comparable au décalage dû à la variation du nombre de couches.

probable que certains de ces domaines de bicouches soient à l'angle critique pour une amplification Raman.

Toutefois, contrairement aux bicouches natives, les bicouches artificielles risquent fort bien d'avoir des impuretés piégées entre elles au cours du processus de transfert, ce qui réduit le couplage entre les deux couches. [35] Pour vérifier dans quelle mesure ces impuretés affectent le couplage, nous avons mesuré le ratio  $\frac{I_{G,2L}^*}{I_{G,2L}}$  de deux bicouches artificielles.



La première avait été constituée avec une recette de base où l'on ne faisait que transférer successivement deux couches l'une par dessus l'autre. La seconde utilisait une recette améliorée, visant à empêcher l'exposition des surfaces de graphènes collées l'une contre l'autre à des possibles contaminants ; et subissait un recuit afin d'améliorer l'adhésion entre les couches. (Voir les recettes présentées à la section 4.2.) La figure 5.3 présente des images RIMA de ces deux bicouches.

On remarque des régions amplifiées sur les deux échantillons. Pour la recette de base, le ratio  $\frac{I_{G,2L}^*}{I_{G,2L}}$  est 5.73, alors que pour la recette améliorée, il est de 8.18. Cela signifie que les impuretés réduisent de 2 à 3x le couplage comparativement aux bicouches natives ; alors que la recette améliorée cause un gain de couplage



d'environ 40 % relativement à la recette de base.<sup>2</sup>

Évidemment, il est possible que la variation de ces rapports soit due non pas à une variation réelle du couplage, mais parce que l'angle entre les couches n'est pas exactement celui optimal. Afin de minimiser ce risque, nous avons considéré, pour chaque échantillon, la région amplifiée avec la plus grande intensité : ainsi, en choisissant la bicouche pour laquelle le rapport est maximal sur chaque échantillon, on compare entre elles des quantités de même nature.

### 5.1.1.3 Taux de couvrage de bicouches amplifiées

En supposant que la distribution des angles des ilots bicouches est purement aléatoire, et en considérant que la largeur à mi-hauteur du pic d'amplification Raman en fonction de l'angle est d'environ  $2^\circ$ , [35] on peut calculer qu'en moyenne,  $\frac{1}{15} \approx 6.7\%$  d'un échantillon serait en situation d'amplification Raman.

Pour la recette de base, nous déterminons que 10.2 % de la surface est en situation d'amplification, alors que pour la recette améliorée, ce n'est le cas que pour 4.9 %. Ces proportions sont établies grâce à l'algorithme expliqué à l'annexe C.

Ces proportions sont relativement éloignées l'une de l'autre, allant du simple au double, mais sont néanmoins proches de la valeur de 6.7 % établie ci-dessus. Puisque le taux de bicouches amplifiées observé est compatible avec le taux théorique prévu, cela signifie que si la distribution des angles n'est pas statistiquement aléatoire, alors la divergence à ce comportement idéal ne peut pas être trop grande.<sup>3</sup>

Pour les bicouches natives, on trouve une proportion similaire de  $(10.4 \pm 3.2) \%$ . Puisque l'apparition de bicouches, sur ces échantillons-là, est le résultat du processus de croissance, il aurait été logique de croire que certains angles soient favorisés relativement à d'autres. Toutefois, pour les conditions de croissance de cet échantillon, la distribution des angles semble aléatoire.

---

<sup>2</sup>Pour être plus rigoureux, il aurait fallu répéter ces mesures sur une variété d'échantillons afin de pouvoir en tirer une statistique. Toutefois, ces résultats sont suffisants pour établir qualitativement que la recette améliorée fonctionne ; et que les bicouches natives sont beaucoup plus fortement couplées que les bicouches artificielles.

<sup>3</sup>Toutefois, on remarque quand même que les bicouches de nos deux échantillons ont plusieurs différences qualitatives. En particulier, l'échantillon avec la recette originale semble avoir des domaines beaucoup plus larges que ceux de la recette améliorée. Pourtant, le choix de la recette de transfert ne peut pas avoir d'incidence sur la taille des domaines. La différence vient plutôt de la très grande variabilité de tailles de domaines d'une croissance à l'autre, et même d'une extrémité d'un échantillon à l'autre ! Nos mesures d'amplification Raman mettent donc en évidence cette variabilité, difficilement observable autrement.

Par contre, nous avons remarqué [47] que lorsque le gaz de croissance comportait des traces d'oxygènes, même si nous apercevions encore des ilots bicouche, presque aucune d'entre elles n'avaient un signal Raman amplifié. Cela signifie que l'angle entre les couches n'est plus totalement aléatoire !

Ce comportement peut s'expliquer par le fait que l'énergie de liaison entre deux couches de graphène est à peu près constante, peu importe l'angle entre elles, sauf lorsque cet angle est inférieur à  $2.5^\circ$ . Dans ce cas, l'énergie de liaison augmente rapidement jusqu'à une valeur 43 % plus élevée lorsque les deux couches sont commensurées. [63] Les auteurs de la référence 63 observaient d'ailleurs que les bicouches commensurées étaient favorisées dans leur croissance de graphène : 72 % de leurs bicouches étaient commensurées, alors que les 28 % restants se répartissaient à peu près également entre les angles de  $4^\circ$  à  $30^\circ$ . (Aucune de leurs bicouches n'avait été observée avec un angle se situant entre  $1^\circ$  et  $3^\circ$ .)

Lorsqu'on ajoute des traces d'oxygène au processus de croissance, une réaction de combustion inhibe la croissance. [47] Une croissance plus lente favorise les structures énergétiquement plus stables, soit les bicouches commensurées, au détriment des bicouches non-commensurées.

C'est ce phénomène qui explique la différence entre nos deux croissances : le graphène crû en présence d'oxygène favorisait fortement les bicouches commensurées, éliminant du même coup les bicouches qui sont à l'angle d'amplification Raman. À l'opposé, nos croissances ordinaires se déroulant beaucoup plus rapidement, l'effet favorisant les bicouches commensurées était significativement réduit, et la distribution des angles de commensuration de nos bicouches est beaucoup plus uniforme.

#### 5.1.1.4 Conclusion partielle

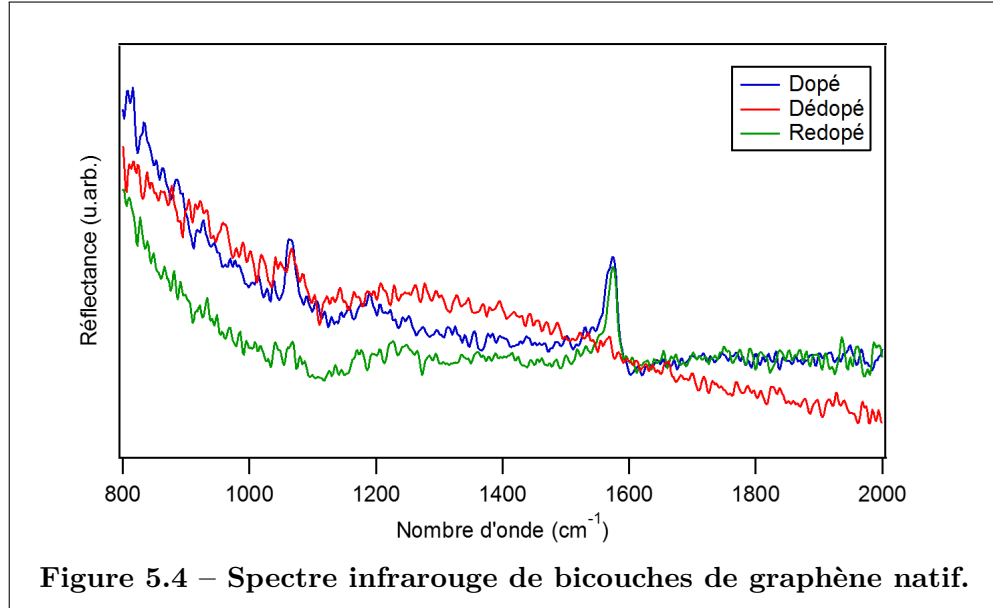
Nos mesures Raman nous permettent de tirer quelques conclusions intéressantes sur les bicouches de graphène :

- Un couplage maximal entre les couches est obtenu dans des bicouches natives, relativement à toute bicouche artificielle.
- La recette de bicouches artificielle améliorée améliore bel et bien le couplage, comparativement à la recette de base.
- Notre recette de croissance CVD pour bicouches natives semble produire des domaines de bicouches dont l'angle de commensuration est orienté aléatoirement.

- L'ajout de traces d'oxygène dans le processus favorise grandement les bicouches commensurées au détriment de toutes les autres.

### 5.1.2 Spectroscopie infrarouge

On arrive enfin à l'analyse du spectre infrarouge des bicouches fonctionnalisées.

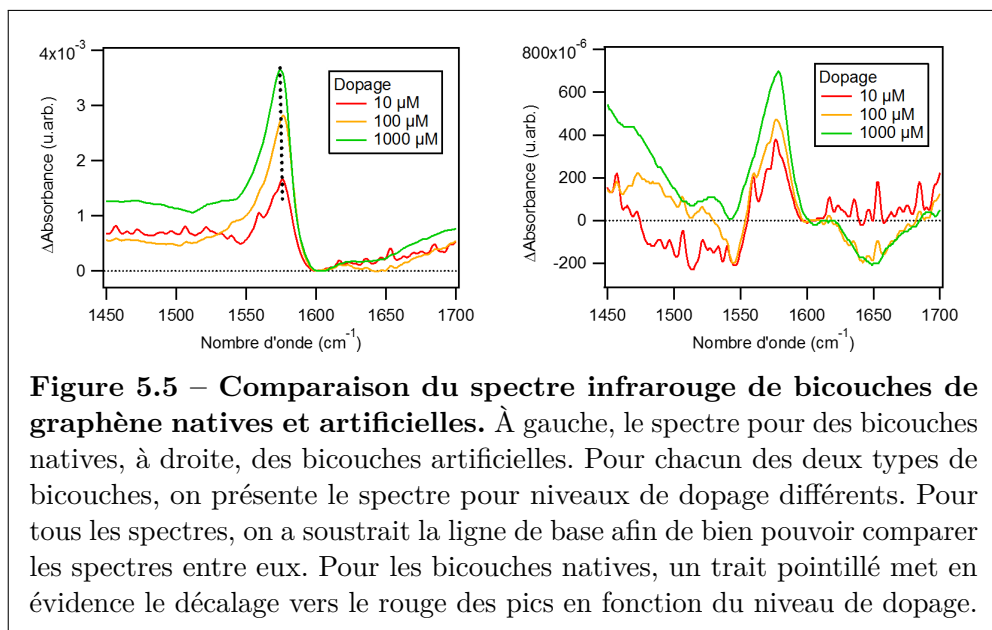


Tel qu'expliqué à la section 2.3.2.3, le spectre infrarouge d'une monocouche non-fonctionnalisée est monotone. Par contre, comme on peut le voir à la figure 5.4 lorsqu'on a des bicouches de graphène, un pic apparaît à environ  $1600\text{ cm}^{-1}$  (G).

Premièrement, notons que ce pic est modulable par le dopage de la bicouche : il apparaît lorsque la couche est dopée, et disparaît complètement lorsque la couche est dédopée. De plus, cet effet est réversible, le pic apparaissant et disparaissant à chaque fois qu'on dope et dédope l'échantillon. (Voir figure 5.4.)

Plus généralement, l'intensité du pic est modulée par le niveau de dopage (Figure 5.5). Nous remarquons aussi que la position du pic subit un léger décalage vers le rouge en fonction du dopage, un comportement qui avait aussi été observé dans la référence 19, où le dopage était électrique.<sup>4</sup> Il est intéressant de noter que ce comportement est opposé à celui du pic G en Raman, qui subit un décalage vers le bleu en fonction du dopage. Ce comportement est aussi incompatible avec

<sup>4</sup>Ce comportement n'est évident que sur les bicouches natives. Étant donné que le signal des bicouches artificielles est beaucoup plus faible, il est beaucoup plus bruité, et cela masque l'effet de décalage.



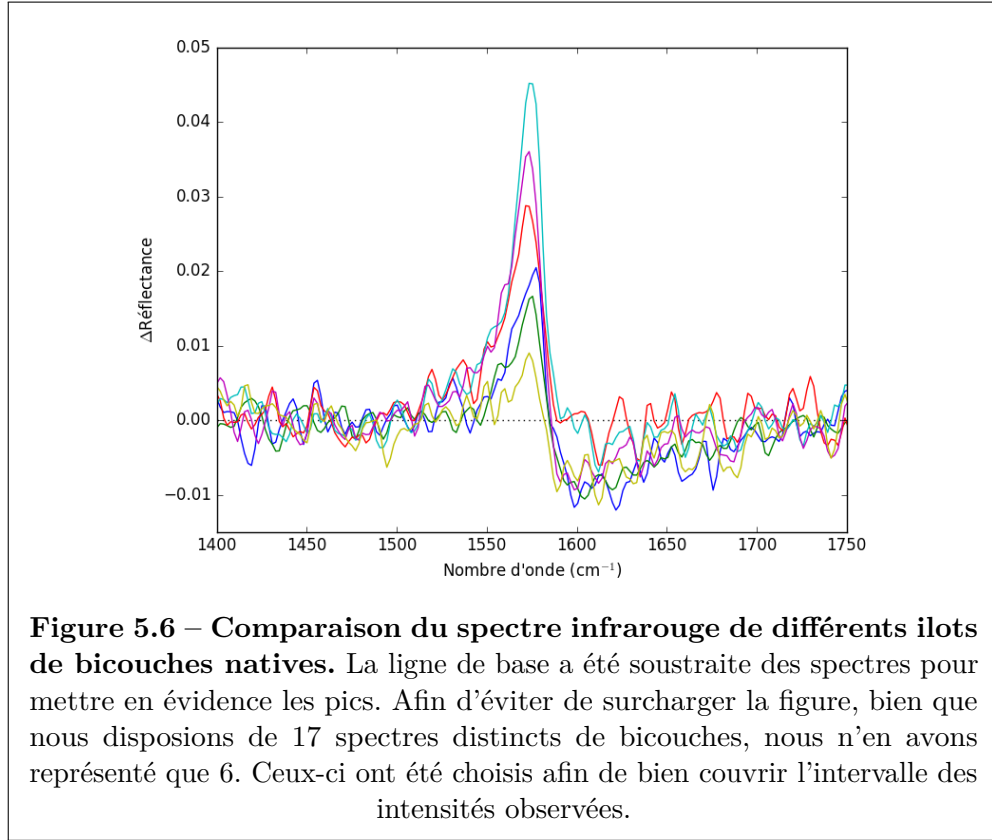
celui observé dans les bicouches fonctionnalisées, où le pic G reste immobile en fonction du dopage. (Voir section 5.2.2.)

Nous notons aussi que l'intensité du pic est dépendante de l'intensité du couplage entre les couches. On peut voir, à la figure 5.5, la comparaison du spectre entre des bicouches de graphènes natives et artificielles.<sup>5</sup> Comme on l'a vu avec les résultats Raman, le couplage entre les couches est beaucoup plus faible dans les bicouches artificielles, alors, le pic résultant de ce couplage, bien que toujours visible, est beaucoup plus faible.

Ici, l'intensité entre les bicouches artificielles est réduite d'un facteur d'environ 5 relativement au signal des bicouches natives. Cette réduction est nettement plus significative que la réduction observée pour l'intensité du signal Raman, qui était d'un facteur d'environ 2. (Voir la section 5.1.1.2.) Cette différence peut s'expliquer mathématiquement. À l'infrarouge, l'intensité du pic est directement proportionnelle au couplage entre les couches, puisqu'en l'absence de couplage, il n'y a aucun signal. Par contre, au Raman, même en l'absence de couplage, il reste le signal dû aux monocouches prises isolément. Pour un couplage équivalent, le facteur d'amplification semble alors plus faible en Raman qu'en infrarouge.

<sup>5</sup>Les bicouches artificielles mesurées avaient été créées avec la recette améliorée.

Pour conclure, nous pouvons nous demander si l'intensité du couplage est dépendante de l'angle entre les couches. En effet, on pourrait croire que plus le bris de symétrie est grand (plus l'angle de commensuration est grand), plus le signal serait fort, puisque la perturbation sur le graphène s'en verrait augmentée. Par contre, encore faut-il que les deux couches couplent entre elles ! Or, selon la référence 63, l'énergie de liaison entre des bicouches non-commensurées est 40 % plus faibles que celle des bicouches commensurées. Il y a donc compétition potentielle entre l'effet du couplage et l'effet du bris de symétrie.



Malheureusement, nos données sont peu concluantes à cet effet. La figure 5.6 présente le spectre infrarouge de 6 ilots de bicouches de graphène. On voit qu'il y a une certaine variabilité de l'intensité d'une mesure à l'autre. Toutefois, cette variabilité est modeste, et est comparable au bruit de fond. Alors, il est difficile de conclure à l'existence, ou non, d'un effet. Toutefois, nous pouvons affirmer que s'il y a un effet, il est très petit ; rien d'aussi significatif que l'amplification Raman que nous avons observé à la section 5.1.1.

### 5.1.3 Conclusion partielle

Pour clore cette section sur les bicouches, récapitulons nos résultats et comparons-les avec les prédictions du modèle que nous voulons vérifier expérimentalement :

- **Forme des pics :** Les pics présentent bel et bien une forme compatible avec un modèle de Fano. En effet, on remarque, à la figure 5.5, qu’après chaque pic, il y a un petit creux avant que le signal remonte. L’analyse de ce point sera poussée davantage à la section 5.3.3.
- **Pics visibles :** tel que prévu par le modèle, seul un pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est visible. L’analyse de ce point sera poussée davantage à la section 5.3.2.
- **Dépendance de l’intensité des pics en fonction de l’intensité du couplage :** tel que prévu par le modèle, l’intensité des pics est croissante en fonction du niveau de couplage entre les couches. Toutefois, nos données ne nous permettent que de constater qualitativement l’existence de cette relation. Nous ne pouvons pas déterminer si cette relation est linéaire ou non.
- **Dépendance de l’intensité des pics en fonction de l’angle de commensuration :** Nos données ne nous permettent pas d’établir qu’il existe une relation entre l’angle de commensuration et l’intensité du signal infrarouge. Elles excluent toutefois toute possibilité de modulation très prononcée, ce qui écarte les modèles reposant sur des effets ne se produisant qu’à certains angles spécifiques, comme celui suggéré par la référence 37. Notre modèle ne faisait pas de prédiction sur ce point.
- **Dépendance de la position des pics en fonction de l’intensité du couplage et de l’angle de commensuration :** Nos données ne nous permettent pas d’établir qu’il existe une relation entre l’intensité du couplage ou l’angle de commensuration et la position des pics. Le modèle ne faisait pas de prédiction sur ce point.
- **Dépendance de l’intensité des pics en fonction du dopage :** tel que prévu par le modèle, l’intensité des pics est croissante en fonction du dopage du graphène. L’analyse de ce point sera poussée davantage à la section 5.3.1.
- **Dépendance de la position des pics en fonction du dopage :** Le modèle ne faisait aucune prédiction sur ce point quant aux pics observables sur du graphène fonctionnalisé. Toutefois, il appert que nos pics subissent un décalage vers le rouge en fonction du dopage. Ce comportement est toutefois compatible avec la littérature. [19]

Le modèle de Bruno Rousseau semble donc bien adéquat pour expliquer le comportement observé du spectre infrarouge des bicouches de graphène !

## 5.2 Monocouches fonctionnalisées

La deuxième partie de nos résultats porte sur nos expériences sur le graphène fonctionnalisé. Nous voulons vérifier quelle est la dépendance du spectre infrarouge des monocouches de graphène fonctionnalisé en fonction de son dopage et du taux de fonctionnalisation. Cela requiert de synthétiser des échantillons avec une série de taux de fonctionnalisation différents. La première partie de cette section porte sur cette problématique. Nous présenterons ensuite notre étude de leur spectre infrarouge.

### 5.2.1 Contrôle de la fonctionnalisation

Pour mesurer quantitativement l'effet de la fonctionnalisation sur le spectre du graphène, il est important de synthétiser une variété d'échantillons couvrant la plus large gamme de taux de fonctionnalisation possible, ainsi que de bien déterminer le taux de fonctionnalisation atteint une fois l'échantillon synthétisé.

Pour atteindre ce premier objectif, il faut bien contrôler le processus de fonctionnalisation. Nous développerons donc un modèle permettant de déterminer quel sera le taux de fonctionnalisation atteint en fonction des paramètres de fonctionnalisation. Ensuite, pour répondre au second objectif, nous étudierons différentes méthodes par lesquelles il est possible de déterminer le taux de fonctionnalisation d'un échantillon, et nous déterminerons la plus efficace.

#### 5.2.1.1 Modèle de la fonctionnalisation

La technique de fonctionnalisation utilisée pour ce mémoire est une réaction de fonctionnalisation spontanée qui survient lorsque l'on trempe le graphène dans la solution fonctionnalisante. On contrôle le taux de fonctionnalisation par la concentration et le temps de trempage, mais on doit paramétrer la relation entre toutes ces quantités si on veut bien contrôler le taux de fonctionnalisation résultant. Dans la présente section, nous développons donc un modèle simple pour estimer le taux de greffage en fonction de la concentration de la solution fonctionnalisante et du temps de trempage.

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La vitesse de greffage est directement proportionnelle à la probabilité de collision entre une molécule fonctionnalisante et un élément de surface du graphène non encore fonctionnalisé.

- La probabilité qu'une molécule fonctionnalisante entre en collision avec l'échantillon est proportionnelle à la concentration de la solution.
- Il existe un taux de fonctionnalisation maximal qu'un échantillon peut atteindre.
- La probabilité qu'une molécule fonctionnalisante entre en collision avec un élément de surface non encore fonctionnalisé est proportionnelle à la différence entre le taux de fonctionnalisation maximal et le taux de fonctionnalisation actuel.

Sous ces hypothèses, le taux de fonctionnalisation est décrit par

$$\frac{d\Theta}{dt} = \gamma C (\Theta_{\text{sat}} - \Theta) ,$$

où

- $\Theta$  est le taux de fonctionnalisation en fonction du temps,
- $t$  est le temps,
- $\gamma$  est une constante de proportionnalité.
- $C$  est la concentration de la solution fonctionnalisante, et
- $\Theta_{\text{sat}}$  est le taux de fonctionnalisation maximal (de saturation) du graphène.

On peut intégrer cette équation pour trouver

$$\Theta = \Theta_{\text{sat}} (1 - e^{-\gamma E}) , \quad (5.1)$$

où  $E = Ct$  est l'exposition. L'exposition se mesure en molaire-seconde (Ms).

Nous pouvons déjà tirer quelques conclusions intéressantes à partir de cette formule :

- $E$  est le seul paramètre que nous contrôlons,  $\Theta_{\text{sat}}$  et  $\gamma$  étant des constantes du système.
- Doubler la concentration ou doubler le temps de trempage a le même effet.
- $\Theta$  sature à  $\Theta_{\text{sat}}$  lorsque  $E \gg \frac{1}{\gamma}$ .

#### 5.2.1.2 Mesure de la fonctionnalisation

Le modèle trouvé ci-dessus ne peut être utilisé sans connaître les valeurs de  $\Theta_{\text{sat}}$  et  $\gamma$ . Elles peuvent être trouvées en faisant une régression non-linéaire entre la mesure du taux de fonctionnalisation d'un échantillon et son exposition au fonctionnalisant.

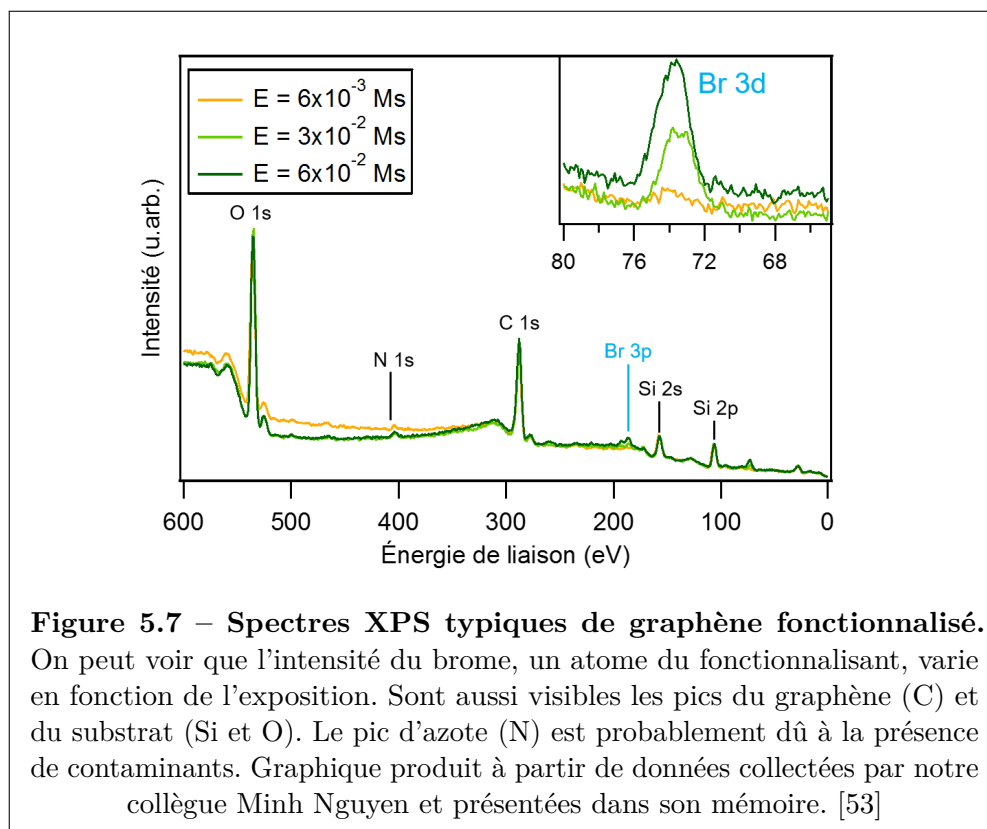
Or, mesurer directement le taux de greffage est impossible. Heureusement, il est possible de mesurer l'effet de la fonctionnalisation sur d'autres phénomènes actifs



dans le graphène. En particulier, nous pouvons l'étudier par XPS, par Raman, et par STM. Si nous connaissons l'effet attendu de l'ajout de défauts sur ces différentes méthodes, il devrait alors être possible de les utiliser pour déterminer, indirectement, le taux de fonctionnalisation.

Une bonne détermination de  $\Theta_{\text{sat}}$  et  $\gamma$  requiert une étude systématique de dizaines de combinaisons de concentration et de temps de trempage. C'est un processus très chronophage. Heureusement, nous avons pu bénéficier d'un excellent ensemble de données prises par nos collègues William Courchesne et Minh Nguyen, dont l'essentiel est présenté dans le mémoire de ce dernier. [53] Les deux prochaines sous-sections (5.2.1.2.1 et 5.2.1.2.2) portent alors sur l'analyse que nous avons faite de leurs données ; nous n'avons acquies aucune des données brutes qui y sont présentées. Par contre, les mesures STM, présentées à la sous-section 5.2.1.2.3, ont été acquies dans le cadre de nos recherches.

#### 5.2.1.2.1 Spectre XPS



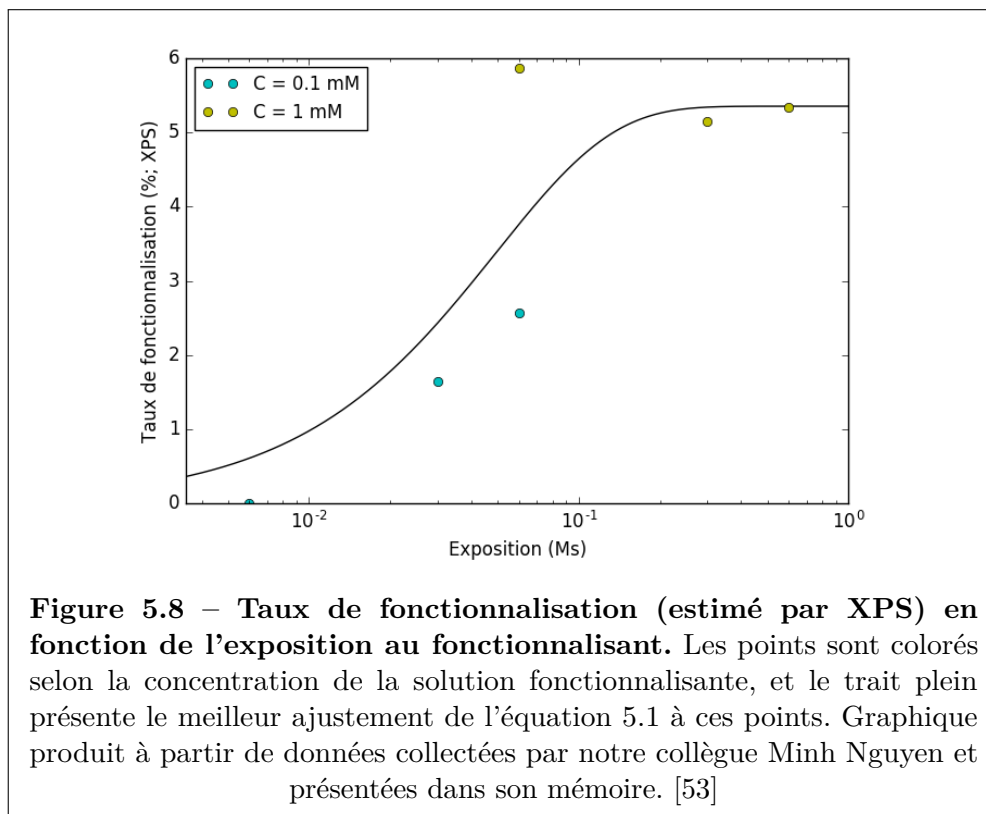
Tel qu'expliqué à la section 2.3.4, le spectre XPS d'un échantillon comporte plusieurs pics, chacun étant associé aux éléments chimiques présents dans cet

échantillon. De plus, l'aire des pics est proportionnelle à la quantité de cet élément présent dans l'échantillon.

Puisque chaque molécule de fonctionnalisant comporte un atome de brome, on devrait voir une variation de l'intensité du signal de cet atome en fonction du taux de fonctionnalisation. C'est ce qu'on observe à la figure 5.7.

On pourrait croire que le taux de fonctionnalisation peut être simplement obtenu en faisant le rapport des aires des pics de brome et de carbone<sup>6</sup> (le rapport  $\frac{\text{Br}}{\text{C}}$ ), puisque le nombre d'atomes du carbone du graphène reste inchangé par la fonctionnalisation, alors que chaque greffon apporte un atome de brome. Toutefois, puisque la molécule de fonctionnalisant comporte 6 atomes de carbone en plus du brome, il faut appliquer une petite correction sur le rapport  $\frac{\text{Br}}{\text{C}}$  pour obtenir le taux de fonctionnalisation :

$$\Theta = \left( \left( \frac{\text{Br}}{\text{C}} \right)^{-1} - 6 \right)^{-1}.$$



Ainsi, on peut donc tracer la relation entre l'exposition et le taux de fonctionnalisation (déterminé par XPS). Cette relation est présentée à la figure 5.8.

<sup>6</sup>On a utilisé les pics 1s du carbone et 3d du brome.

Nous n'avons que très peu de mesures au XPS, donc l'ajustement comporte une grande marge d'erreur. Par contre, nous remarquons que le taux de fonctionnalisation sature aux environs de 5 % et que la saturation est atteinte à une exposition d'environ de  $1 \times 10^{-1}$  Ms.

En fait, nous trouvons les paramètres d'ajustement suivants :

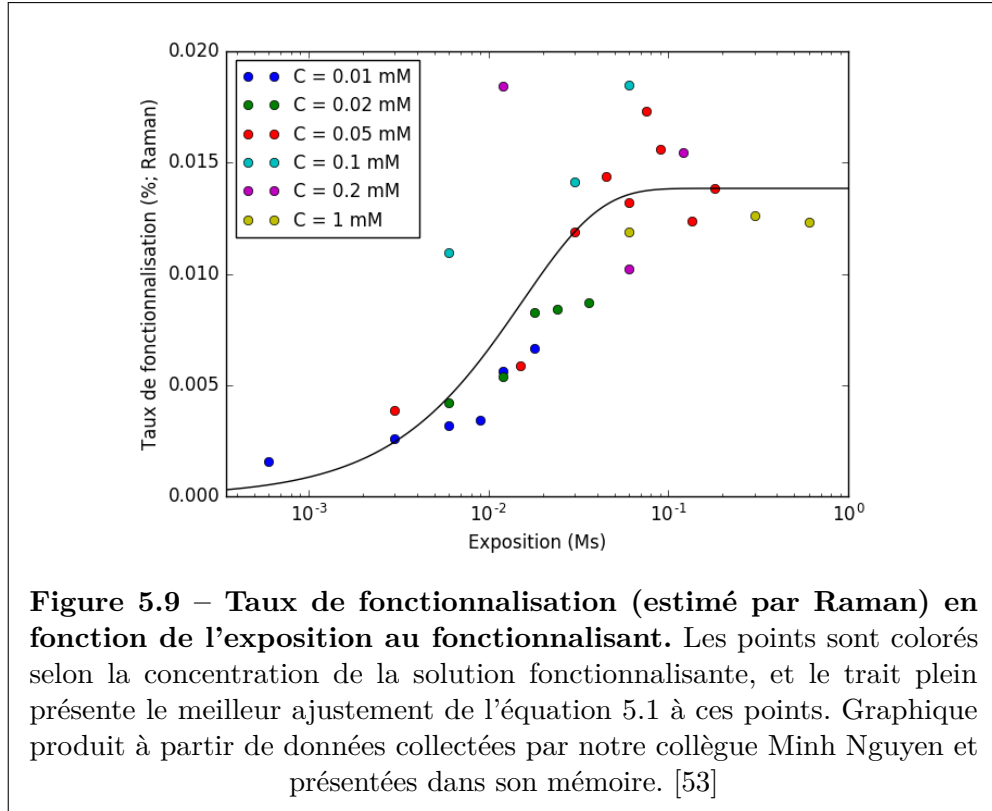
$$\Theta_{\text{sat}} = (5.4 \pm 0.9) \% ,$$

$$\frac{1}{\gamma} = (0.05 \pm 0.03) \text{ Ms} .$$

#### 5.2.1.2.2 Spectre Raman

Répetons le même exercice en utilisant cette fois le rapport D/G pour estimer le taux de fonctionnalisation.

Pour ce faire, il faut utiliser la formule 2.6. Elle requiert toutefois que nous indiquions si nous sommes du côté des faibles ou des hautes fonctionnalisations. Nous avons assumé être du côté des faibles fonctionnalisations ; nous justifierons ce choix dans la section discussion 5.2.1.3.4 ci-dessous.



Nous obtenons ainsi la relation présentée à la figure 5.9.

Nous remarquons que la réaction semble saturer aux environs de  $3 \times 10^{-2}$  M s et que le taux de greffage sature aux environs de 0.015 %.

Les paramètres de l'ajustement sont

$$\Theta_{\text{sat}} = (0.014 \pm 0.001) \% ,$$
$$\frac{1}{\gamma} = (0.015 \pm 0.004) \text{ M s} .$$

### 5.2.1.2.3 Imagerie STM

Enfin, une autre méthode que nous pouvons utiliser pour déterminer le taux de greffage est le comptage direct du nombre de greffons. Les greffons apparaissent comme des petites bosses sur une image STM de la surface d'un morceau de graphène fonctionnalisé.

Un seul échantillon a été étudié par STM. Il avait été fonctionnalisé 10 minutes dans une solution concentrée à  $1 \times 10^{-4}$  M molaire, ce qui correspond à une exposition de  $6 \times 10^{-2}$  M s.

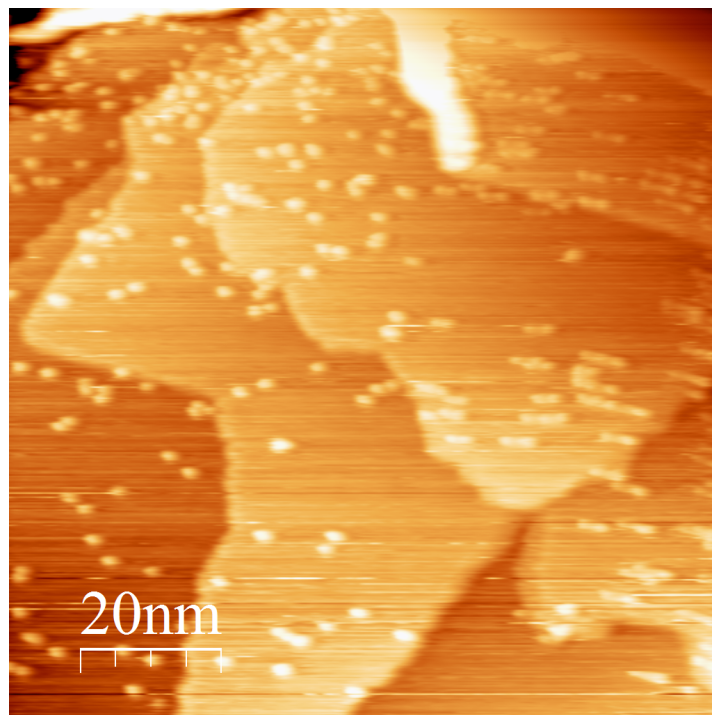


Figure 5.10 – Image STM typique de graphène fonctionnalisé.

La figure 5.10 présente une image STM typique du graphène fonctionnalisé, mais plusieurs autres images ont été capturées et analysées. Elles sont présentées et analysées à l'annexe D, et nous y déterminons par comptage direct des greffons, que le taux de fonctionnalisation est  $(0.051 \pm 0.002) \%$ .

### 5.2.1.3 Discussion

#### 5.2.1.3.1 Modèle théorique

Dans un premier temps, les résultats obtenus semblent supporter le modèle empirique de fonctionnalisation que nous avons posé. En effet, peu importe la méthode par laquelle nous déterminons le taux de fonctionnalisation, la relation entre le taux de fonctionnalisation et l'exposition semble qualitativement respectée.

Néanmoins, en ce qui concerne la valeur exacte du taux de fonctionnalisation, les résultats obtenus à la section précédente sont contradictoires. Il faut donc résoudre ce problème !

En effet, pour une exposition de  $6 \times 10^{-2} \text{ Ms}$ , la méthode XPS nous donne un taux de fonctionnalisation avoisinant 4%, la méthode Raman nous donne un taux de fonctionnalisation d'environ 0.014 %, et la méthode STM nous donne 0.051 %.

#### 5.2.1.3.2 Mesures XPS

De prime abord, on remarque que la méthode XPS donne un résultat environ 100x plus élevé que les deux autres méthodes. Cette différence est énorme. Nous croyons donc que les mesures XPS sont fautives, alors nous ne les considérerons pas pour le reste de notre analyse.

Une explication possible pour expliquer ce phénomène est que les greffons polymériseraient. Ainsi, après qu'un premier greffon se soit attaché au graphène, causant un défaut, d'autres greffons s'attacheraient au premier. Alors, il y aurait plusieurs molécules fonctionnalisantes qui contribueraient au signal XPS pour un seul défaut réel. Le taux de fonctionnalisation se verrait donc surévalué.

Néanmoins, cette hypothèse est infirmée par les mesures STM. En effet, nos mesures STM donnent aux greffons observés des tailles qui ne sont compatibles qu'avec une ou deux molécules de greffons par site de greffage, et non pas la centaine requise pour expliquer les mesures XPS. (Voir section D.4.)

Enfin, la littérature mentionne que, pour avoir polymérisation lors d'une réaction de greffage effectuée dans des conditions expérimentales semblables aux nôtres, il faut forcer la réaction par électrochimie. [42]

Bien qu'à ce point nous mettions de côté nos mesures XPS pour le reste de l'analyse, les mesures que nous avons obtenues devront être revisitées. Il y a un phénomène physique en jeu dans notre échantillon qui cause cette déviation, et il faut la trouver.

Une hypothèse est que les sections efficaces du XPS pour les différents éléments sont déterminées pour des mélanges uniformes. Dans notre cas, les greffons sont en surface uniquement, ce qui pourrait amplifier leur section efficace.

#### **5.2.1.3.3 Mesures STM**

Il ne reste maintenant que les mesures STM et Raman. Ces deux méthodes obtiennent des valeurs similaires à moins d'un ordre de grandeur de différence.

On peut justifier l'utilisation des mesures Raman simplement en considérant la facilité et la rapidité de cette technique comparativement au STM. En effet, l'acquisition d'un spectre Raman ne prend que quelques minutes, alors qu'une étude STM prend plusieurs jours.

Néanmoins, nous soupçonnons fortement que nos mesures Raman sont plus fiables que nos mesures STM. En effet, ces dernières souffrent probablement d'un biais de sélection : il était extrêmement difficile de déterminer des paramètres d'imagerie permettant de bien voir les greffons. La seule manière d'être certain que nous avions de tels paramètres était donc d'étudier des images sur lesquelles plusieurs greffons étaient visibles, et que l'image était stable et claire.

Or, le greffage n'est pas uniforme sur toute la surface de l'échantillon ; et les régions pauvres en greffons étaient sous-représentées dans nos mesures, ce qui biaise les résultats vers un taux de greffage plus élevé. À l'opposé, les mesures Raman analysent le spectre d'une région relativement large, la taille du spot laser étant plutôt grande. Ainsi, on obtient la valeur moyenne d'une surface plus étendue.

#### **5.2.1.3.4 Mesures Raman**

Les mesures Raman seraient donc fiables, mais il faut les interpréter avec précautions. En effet, comme nous l'expliquerons ci-dessous, elles souffrent de plusieurs

petites lacunes qui en diminuent la précision. Néanmoins, nous croyons qu'elles sont fiables à l'ordre de grandeur près.

Premièrement, le modèle de Cançado *et al.*, utilisé pour déterminer le taux de fonctionnalisation à partir du rapport D/G (section 2.3.1.2 et annexe A) était calibré par des échantillons de graphène où les défauts étaient induits par bombardements ioniques, et non pas par fonctionnalisation chimique. Il est tout à fait plausible que la nature des défauts étant différente, les paramètres  $r_A$  et  $r_S$  du modèle, qui déterminent le rayon d'action des défauts, soient légèrement altérés.

Par contre, une altération de quelques pourcents des valeurs de  $r_A$  et  $r_S$ , bien qu'elles changent la valeur exacte du taux de fonctionnalisation déterminé, ne changent pas le comportement global de la fonction. En particulier, ce modèle prédit une relation monotone croissante entre le rapport D/G et le taux de fonctionnalisation lorsque ce taux est en dessous d'une certaine valeur critique. Puisqu'on observe que le rapport D/G est toujours croissant en fonction de l'exposition, on peut conclure que nous sommes toujours sous ce taux critique.<sup>7</sup>

Nous sommes donc dans un régime où le rapport D/G est toujours croissant en fonction de l'exposition. Dans ce régime, tant que nous sommes loin du taux de fonctionnalisation critique, la relation est linéaire. Cela signifie que le rapport entre les rapports D/G de deux échantillons est une mesure précise du rapport du taux de fonctionnalisation de ces échantillons, et ce, même si les paramètres de calibration sont inexacts.<sup>8</sup> Or, c'est ce comportement qui est le plus important pour l'analyse qui est faite à la section suivante.

Deuxièmement, j'observe que les pics de nos spectres Raman sont à peu près 2x plus large que ceux rapportés par Cançado *et al.* Nous expliquons cela par le fait que ni le dopage ni la fonctionnalisation ne sont uniformes à l'intérieur du spot laser, de telle sorte que le signal détecté est un mélange. En effet, puisque le dopage et la fonctionnalisation sont deux phénomènes susceptibles de déplacer et d'élargir les pics, les pics « mélangés » que nous observons sont plus larges que ceux d'un

---

<sup>7</sup>Tout au plus, peut-être qu'aux expositions les plus élevées que nous avons atteintes, le rapport D/G maximal avait été atteint ou légèrement dépassé, mais l'incertitude de nos mesures nous empêche de le réaliser.

<sup>8</sup>Une telle approche risque toutefois de sous-estimer le taux de fonctionnalisation des échantillons les plus fortement fonctionnalisés, alors que la relation commence à plafonner. Toutefois, cette erreur ne sera jamais susceptible d'attribuer à un échantillon un taux de fonctionnalisation inférieur à celui d'un autre échantillon dont le taux de fonctionnalisation est plus élevé.

échantillon uniforme.<sup>9</sup>

Bien que ce phénomène de mélange ne soit pas susceptible d'influencer le rapport D/G significativement,<sup>10</sup> il reste qu'il constitue une source d'incertitude supplémentaire qui limite l'utilisation quantitative des données de Cançado *et al.*

#### 5.2.1.4 Conclusion partielle

À la lumière de toute cette discussion, on peut conclure que, dans le régime de fonctionnalisation que j'ai étudié :

- Le taux de fonctionnalisation d'un échantillon de graphène sur cuivre trempé dans une solution fonctionnalisante est croissant en fonction du temps ; et suit une relation exponentielle dont le temps caractéristique est inversement proportionnel à la concentration de la solution fonctionnalisante.
- Un spectre Raman est la meilleure méthode pour déterminer le taux de fonctionnalisation du graphène.
- Il existe une relation monotone croissante entre le taux de fonctionnalisation et le rapport D/G du spectre Raman ; cette relation est linéaire à de faibles taux, et plafonne à de hauts taux.
- Le taux de fonctionnalisation atteignable par méthode de trempage sature lorsqu'on dépasse une exposition de  $1 \times 10^{-1}$  M s ; et ce taux de fonctionnalisation de saturation se situe entre 0.01 % et 0.1 %.

### 5.2.2 Activité infrarouge

Maintenant que nous avons tous les outils nécessaires, nous pouvons nous attaquer à l'étude du spectre infrarouge du graphène fonctionnalisé en fonction de son dopage et de son taux de fonctionnalisation.

#### 5.2.2.1 Observations antérieures

Comme il a été expliqué dans la section 3.2, l'étude de l'activité infrarouge du graphène intéressait notre groupe de recherche depuis quelque temps. Deux de nos

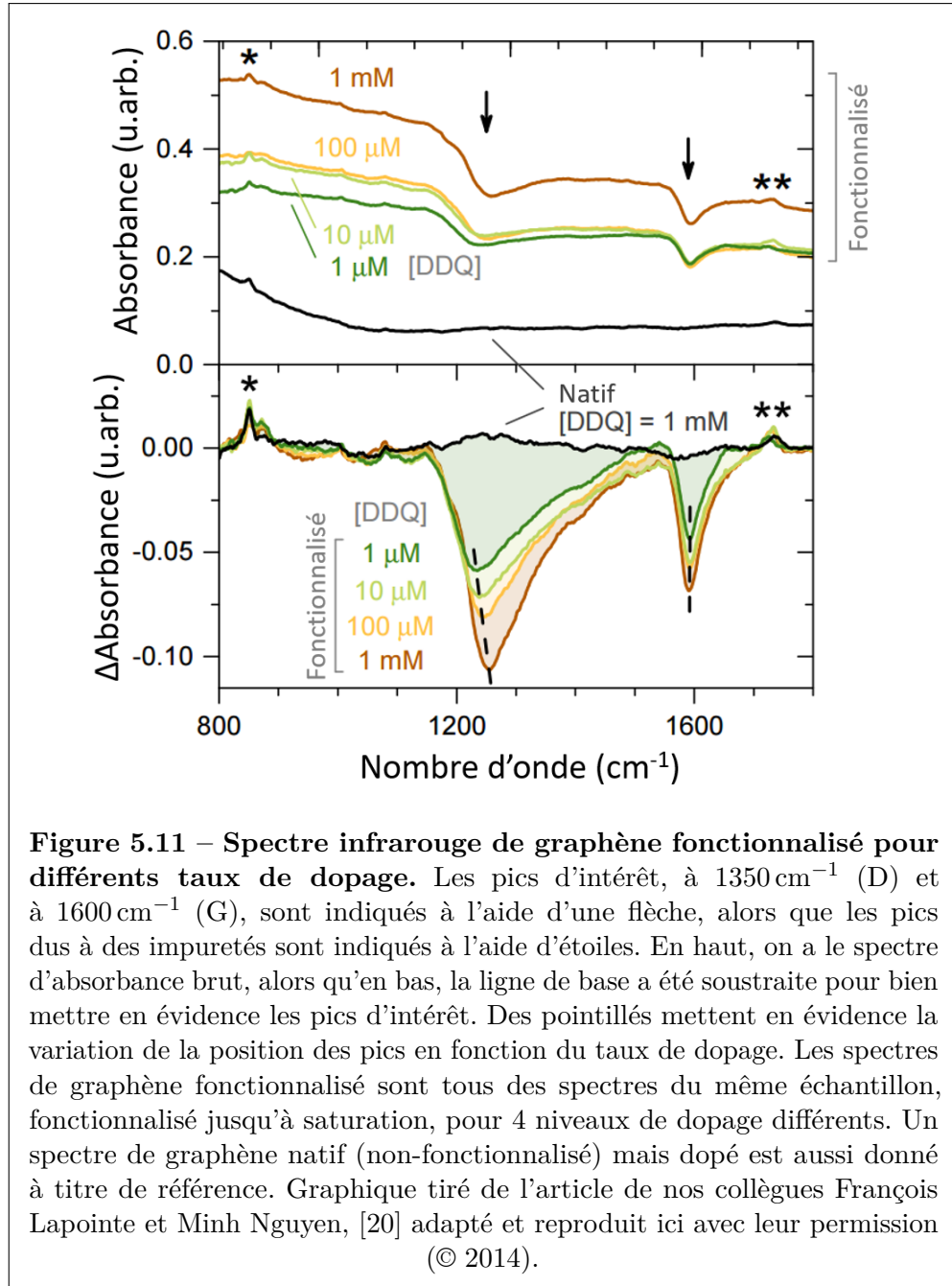
---

<sup>9</sup>Un échantillon qui aurait un dopage et une fonctionnalisation parfaitement uniforme sur toute sa surface présenterait des pics plus étroits qu'un échantillon ayant une distribution statistique de dopage et de fonctionnalisation, même si la valeur moyenne de dopage et de fonctionnalisation de ces deux échantillons était la même.

<sup>10</sup>En effet, si l'élargissement est le même sur tous les pics, les rapports entre les pics resteront inchangés.



collègues, François Lapointe et Minh Nguyen, étudiaient activement ce phénomène, et avaient entrepris une vérification expérimentale du modèle de Bruno Rousseau.



On peut voir, à la figure 5.11, leurs résultats ; soit le spectre d'absorption infrarouge du graphène pour différents dopages. Ces observations sont très intéressantes, et sont compatibles avec plusieurs prédictions du modèle. Notons, en particulier, l'apparition de deux pics, à  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D) et à  $1600\text{ cm}^{-1}$  (G). Leur expérience

observait un déplacement du pic D, mais pas du pic G, en fonction du dopage. Ce comportement est opposé à celui observé en Raman, où le pic G se déplace en fonction du dopage, mais pas le pic D. Il est, de plus opposé à nos mesures du spectre infrarouge de bicouches (section 5.1.2) où un déplacement du pic G était observé en fonction du dopage.

Certaines données étaient toutefois manquantes pour complètement valider le modèle :

- Ils ont mesuré la dépendance en fonction du dopage, mais pas en fonction du taux de fonctionnalisation. En effet, ils n'ont travaillé qu'avec des échantillons fonctionnalisés au maximum, à saturation.
- Leurs mesures de dépendance au dopage étaient qualitatives. En effet, ils ne mesuraient que la dépendance de leurs spectres avec la concentration de la solution dopante, et non pas directement en fonction du niveau de Fermi.

Dans le cadre de cette maîtrise, nous avons entrepris de poursuivre ce travail, en attaquant le premier de ces deux points. Nous avons donc étudié quantitativement la relation entre la position et la taille des résonances de Fano et le taux de fonctionnalisation. En effet, le modèle prédit une relation linéaire entre l'intensité des pics et le taux de fonctionnalisation. Le modèle prédit aussi que les pics doivent rester immobiles en fonction du taux de fonctionnalisation, contrairement au dopage. Ces deux prédictions n'avaient jamais été vérifiées.

### 5.2.2.2 Synthèse et caractérisation des échantillons

La première étape consiste à synthétiser des échantillons couvrant une large gamme de taux de fonctionnalisation.

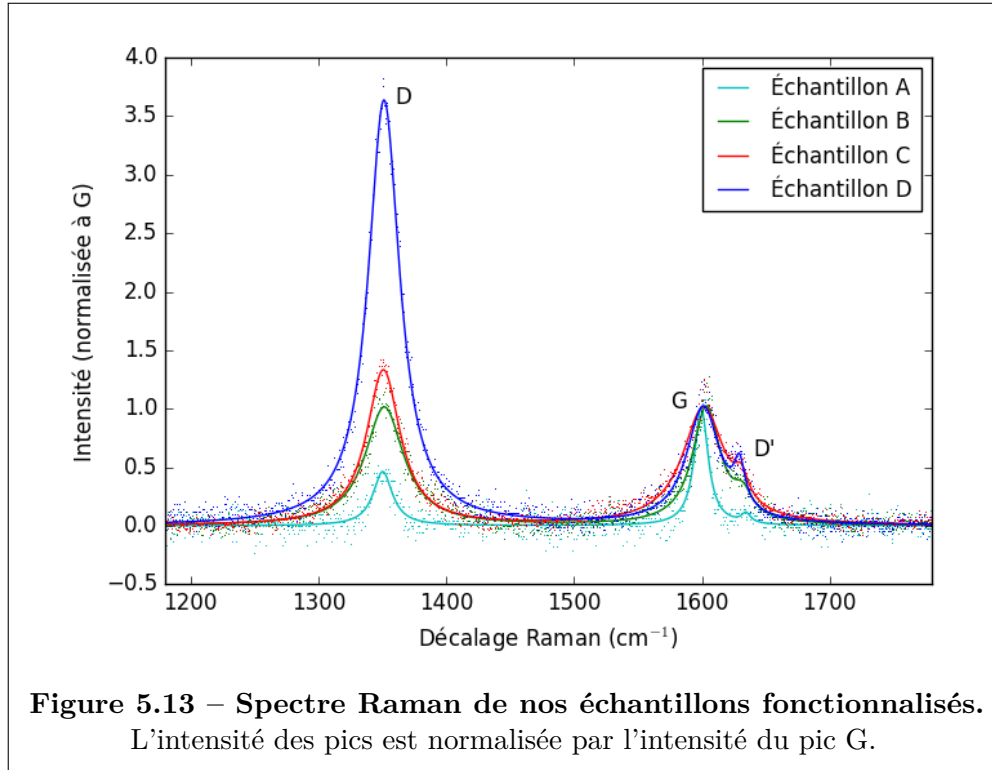
**Tableau 5.12 – Caractéristiques de synthèse de nos échantillons.**

Échantillon	Concentration	Temps	Exposition
A	$1 \times 10^{-5}$ M	10 minutes	$6.0 \times 10^{-3}$ M s
B	$2 \times 10^{-5}$ M	10 minutes	$1.2 \times 10^{-2}$ M s
C	$5 \times 10^{-5}$ M	10 minutes	$3.0 \times 10^{-2}$ M s
D	$1 \times 10^{-4}$ M	10 minutes	$6.0 \times 10^{-2}$ M s

Grâce aux résultats présentés à la figure 5.9, on déduit qu'on peut couvrir le plus grand éventail de taux de fonctionnalisation en utilisant des expositions entre  $1 \times 10^{-3}$  M s et  $3 \times 10^{-2}$  M s environs. Nous avons choisi de synthétiser 4

échantillons, et ce, à des taux de fonctionnalisation dans la zone plus élevée de cet intervalle, afin d'être certains qu'un signal serait visible. Les caractéristiques de synthèse de nos échantillons sont présentées au tableau 5.12.

Chacun de ces échantillons a ensuite été coupé en deux moitiés : la première a été déposée sur des substrats de  $\text{SiO}_2$ , afin de pouvoir en faire des mesures Raman. La seconde a été déposée sur un seul et même substrat de  $\text{BaF}_2$ , afin de pouvoir en faire des mesures de transmission infrarouge.



Nous pouvons voir, à la figure 5.13, un spectre Raman typique de chacun de ces échantillons. Tel que prévu, les pics semblent s'élargir en fonction du taux de fonctionnalisation, et le rapport D/G augmente en fonction de l'exposition.

Puisque la fonctionnalisation n'est pas nécessairement uniforme sur toute la surface, nous avons mesuré 3 points par échantillon, afin d'avoir un estimé de la variabilité. Nous avons ensuite utilisé la formule 2.6 pour déterminer le taux de fonctionnalisation de l'échantillon. Nous présentons, au tableau 5.14, ces résultats, et nous le comparons avec les résultats prédits par la courbe ajustée présentée à la section 5.2.1.2.2.

Nous constatons que nos échantillons couvrent une belle gamme de taux de fonctionnalisation ; un ordre de grandeur complet ! Nous remarquons aussi que notre modèle

**Tableau 5.14 – Taux de fonctionnalisation de nos échantillons.**

Échantillon	Rapport D/G	Taux de fonctionnalisation	
		mesuré	prédit
A	$0.6 \pm 0.2$	$(0.003 \pm 0.001) \%$	0.0045 %
B	$0.9 \pm 0.2$	$(0.006 \pm 0.001) \%$	0.0075 %
C	$1.6 \pm 0.4$	$(0.011 \pm 0.003) \%$	0.012 %
D	$3.2 \pm 0.4$	$(0.032 \pm 0.008) \%$	0.014 %

de fonctionnalisation a relativement bien prédit les taux de fonctionnalisation obtenus, sauf pour l'échantillon D qu'il a sous-estimé.<sup>11</sup>

### 5.2.2.3 Spectres infrarouges

Maintenant que nous avons bien caractérisé les échantillons, nous pouvons étudier la dépendance de leur spectre infrarouge avec le taux de fonctionnalisation.

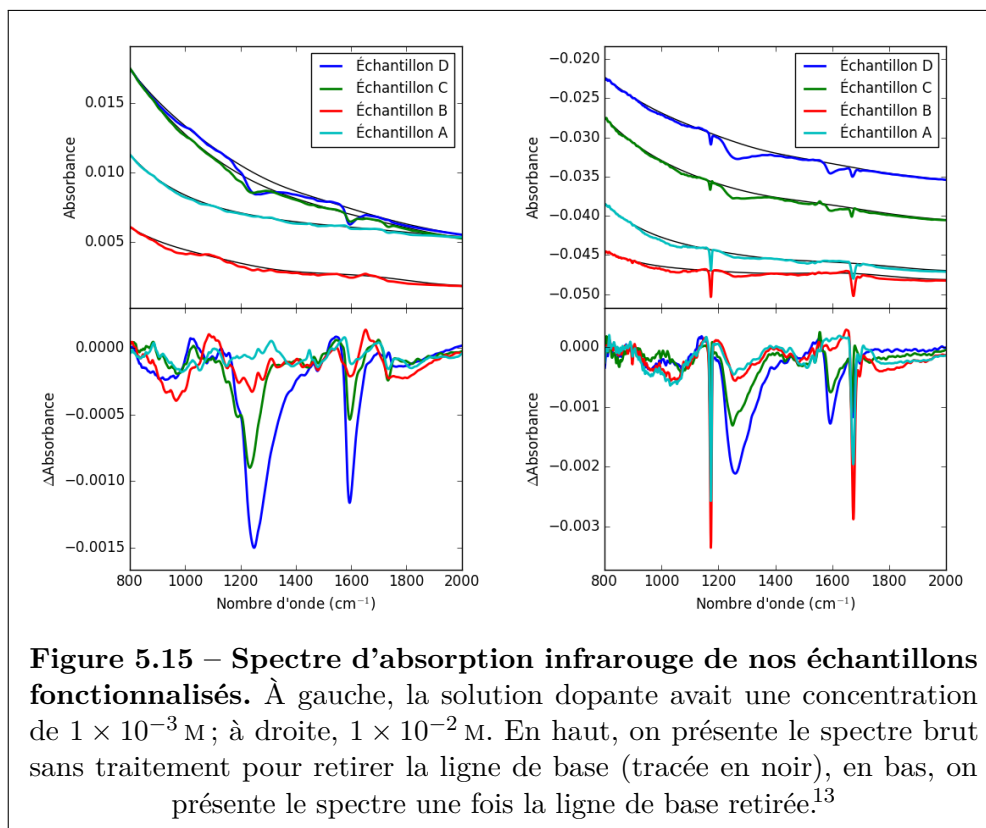
Un total de 5 séries de spectres infrarouges ont été acquises sur nos échantillons. Entre chacune de ces séries, les échantillons étaient dédopés puis redopés.

Pour les 4 premières séries, la concentration de la solution dopante de DDQ était de  $1 \times 10^{-3}$  M, soit la plus haute des concentrations de dopage utilisées dans les travaux de François Lapointe et Minh Nguyen. [20, 53]

Pour la cinquième série, un dopage 10 fois plus élevé a été utilisé. À cette concentration, des pics d'absorption du DDQ deviennent clairement visibles sur nos spectres,<sup>12</sup> mais la position et la forme des résonnances Fano sont plus claires.

<sup>11</sup>En fait, le taux de fonctionnalisation ainsi déterminé est supérieur au taux de fonctionnalisation de saturation, et n'aurait donc jamais dû pouvoir être atteint selon notre modèle de fonctionnalisation ! C'est surprenant, mais étant donné que la formule est très approximative, nous faisons plus confiance à la valeur de fonctionnalisation déterminée par Raman qu'à la prédiction du modèle. Puisque le modèle avait été calibré à partir de données prises par une autre personne, il est possible qu'une certaine variation entre nos méthodes de synthèse et mesure ait produit une erreur systématique.

<sup>12</sup>Les deux pics visibles sont les deux principaux pics du DDQ selon la référence 64, soit des pics à 1673 et 1172  $\text{cm}^{-1}$ .



La figure 5.15 présente les résultats d’une série à chacune des concentrations. Afin de bien mettre en évidence nos pics et pouvoir les comparer entre eux, il fallait retirer la ligne de base de nos spectres et ne conserver que les pics. Pour ce faire, nous avons ajusté une lorentzienne (la ligne de base prédite par le modèle de Drude) sur l’intervalle de nos mesures, à l’exclusion des endroits où nos pics étaient présents, puis une seconde correction, de type « rubberband », était appliquée pour aplanir davantage le dessus des spectres.

<sup>13</sup>La valeur d’absorbance absolue est obtenue en faisant la différence entre l’absorbance du substrat sans graphène, et de l’échantillon désiré. Cela cause deux artéfacts visibles sur ces mesures. (1) Toute variation de l’alignement optique peut produire un décalage constant de l’absorbance mesurée. Si l’alignement s’est amélioré entre le spectre de référence et le spectre d’intérêt, alors l’absorbance apparente de l’échantillon d’intérêt sera plus faible que l’absorbance apparente du substrat seul, de telle sorte que l’absorbance apparente du graphène sera négative ! Cela explique l’absorbance négative mesurée pour le deuxième échantillon. (Autrement, une absorbance négative n’a pas de sens physique plausible.) Cela est sans importance pour notre analyse, car nous ne nous intéressons qu’à des variations de l’absorbance, et non pas sa valeur absolue. (2) Les pics de DDQ ont l’air de pics de transparences, même si DDQ absorbe l’infrarouge. De manière similaire au premier artéfact, cet effet peut s’expliquer par une variation de la quantité de DDQ déposé d’une région à l’autre de l’échantillon. Le processus de trempage ne dépose pas le DDQ uniformément sur toute la surface et, manifestement, il en a déposé davantage là où le spectre de référence a été acquis que là où le spectre d’intérêt a été mesuré.

Qualitativement, le modèle de Bruno Rousseau semble respecté ! Les pics prédits sont bien visibles, et leur amplitude semble proportionnelle au taux de fonctionnalisation !

Il s'agit maintenant de vérifier si le modèle est quantitativement respecté. Pour l'intensité des pics, la ligne de base est très bruitée, alors une simple mesure de la hauteur serait imprécise. Nous avons donc préféré mesurer l'intensité intégrée des pics, une mesure généralement moins susceptible au bruit. Quant à leur position, elle a été déterminée par estimé visuel.

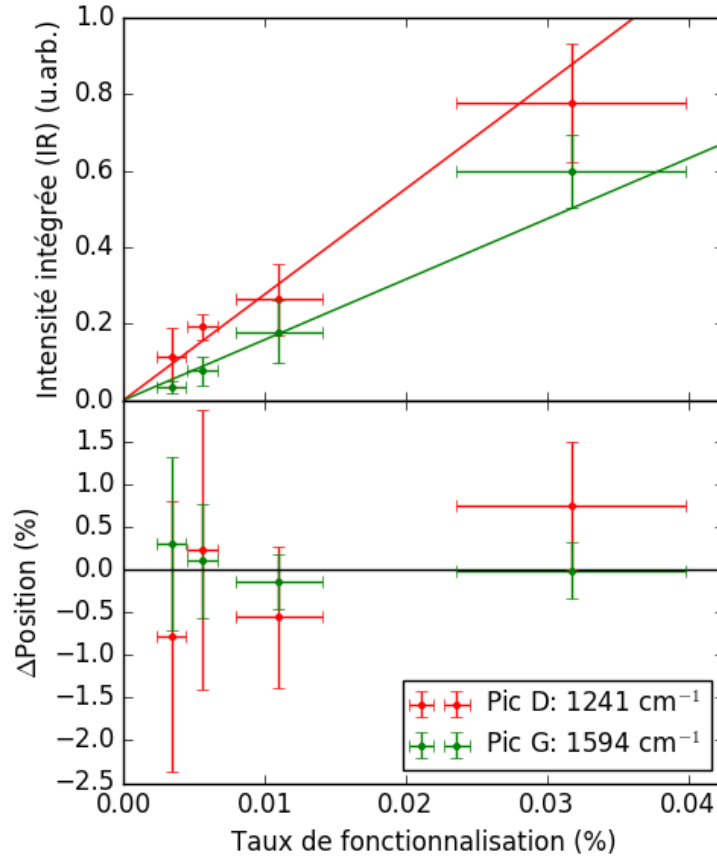
Puisque nous avons plusieurs séries, nous avons pu avoir une idée de la variabilité statistique de nos résultats. Nous n'avons pas considéré, dans cette analyse, la série prise à la concentration de dopage de  $1 \times 10^{-2}$  M puisque ses conditions n'étaient pas identiques aux autres.

On peut voir, à la figure 5.16, ces résultats. Nous constatons que bien que les points aient une incertitude relativement large, il est clair que la relation entre le taux de fonctionnalisation et l'aire des pics est monotone croissante. Nos résultats suggèrent une relation linéaire, mais il faudrait effectuer plus de mesures pour conclure cela avec certitudes. Quant à la position des pics, elle semble constante ou, à tout le moins, ne pas suivre un déplacement uniforme en fonction de taux de fonctionnalisation.

### 5.2.3 Conclusion partielle

Pour clore cette section sur les monocouches fonctionnalisées, récapitulons nos résultats, ainsi que ceux de François Lapointe et de Minh Nguyen, et comparons-les avec les prédictions du modèle que nous voulons vérifier expérimentalement :

- **Forme des pics :** Les pics présentent bel et bien une forme compatible avec un modèle de Fano, car on peut voir, juste avant chaque creux, ce qui semble être une petite bosse. De plus, le modèle rigoureux prédit que, pour le graphène fonctionnalisé, l'amplitude des pics essentiellement négative. L'analyse de ce point sera poussée davantage à la section 5.3.3.
- **Pics visibles :** tel que prévu par le modèle, deux pics, à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sont visibles. L'analyse de ce point sera poussée davantage à la section 5.3.2.
- **Dépendance de l'intensité des pics en fonction du taux de fonctionnalisation :** tel que prévu par le modèle, l'intensité des pics est croissante en fonction du niveau du taux de fonctionnalisation. Nos données suggèrent



**Figure 5.16 – Variation des pics infrarouges en fonction du taux de fonctionnalisation.** En haut, on présente la variation de l'intensité des pics en fonction du taux de fonctionnalisation. En bas, on présente la variation de la position des pics autour de leur valeur moyenne, indiquée dans la légende. Un trait plein a été tracé sur ces deux graphiques indiquant le meilleur ajustement du comportement prédit du modèle à nos données. Pour l'intensité, le modèle prédit une relation linéaire passant par 0, alors que pour la position, le modèle prédit une constante.

aussi que cette relation est linéaire, comme le prédit le modèle, mais plus de mesures seraient nécessaires pour pouvoir affirmer cela avec certitude.

- **Dépendance de la position des pics en fonction du taux de fonctionnalisation :** tel que prévu par le modèle, nos données suggèrent que la position des pics est immobile en fonction du taux de fonctionnalisation, mais plus de mesures seraient nécessaires pour pouvoir affirmer cela avec certitude.
- **Dépendance de l'intensité des pics en fonction du dopage :** tel que prévu par le modèle, l'intensité des pics est croissante en fonction du dopage

du graphène. L'analyse de ce point sera poussée davantage à la section 5.3.1.

- **Dépendance de la position des pics en fonction du dopage :** tel que prévu par le modèle, la position du pic à  $1350\text{ cm}^{-1}$  se décale vers le bleu en fonction du dopage, alors que le pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  reste immobile.

Encore une fois, le modèle de Bruno Rousseau semble donc bien adéquat, cette fois-ci pour expliquer le comportement observé du spectre infrarouge des monocouches de graphène fonctionnalisées !

De plus, il est intéressant de faire remarquer que l'intensité de cette résonnance est extrêmement forte relativement à un phénomène infrarouge usuel.

En effet, comparons nos données au spectre infrarouge de  $\text{CO}_2$  physisorbé sur du graphite. Le  $\text{CO}_2$  est un simple dipôle, et est donc naturellement actif à l'infrarouge. Si le spectre que nous observons sur nos échantillons était dû au dipôle intrinsèque des greffons, nous nous attendrions à un phénomène d'une intensité comparable au  $\text{CO}_2$ . Selon la référence 65, le  $\text{CO}_2$  produit un pic d'absorption d'environ 0.1 % lorsqu'il atteint un taux de couverture entre 1.0 et 1.2 de la surface du graphite. Or, nous avons observé, sur nos échantillons, une variation d'absorbance de 0.25 %, mais pour un taux de couvrage de l'ordre de 0.03 % ! Cela signifie que notre phénomène est environ 7500x plus intense !

On peut donc vraiment exclure l'influence du dipôle intrinsèque à nos fonctionnalisants, et considérer que nos observations sont dominées par le phénomène prédit par le modèle de Bruno Rousseau.

### 5.3 Analyse comparative

Nous terminons l'analyse de nos résultats par quelques remarques nécessitant une étude combinée de nos observations sur les deux types de graphène que nous avons étudié.

#### 5.3.1 Relation entre l'intensité des pics et le dopage

Pour nos deux types de graphène, le modèle prédit une relation croissante entre le dopage et l'intensité des pics. Plus précisément, pour le graphène fonctionnalisé, le modèle prédit que la relation doit être linéaire en fonction de la position du niveau de Fermi !

Nous avons bel et bien observé cette relation, qualitativement, en comparant la relation entre l'intensité des pics et la concentration de la solution dopante. En effet,



nous savions que plus la concentration dopante était élevée, plus le graphène s'en verrait dopé. Nous n'avons toutefois pas pu mesurer cette relation quantitativement, parce que nous ne pouvions pas déterminer directement le niveau de Fermi par aucune des mesures que nous avons faites sur notre échantillon.<sup>14</sup>

Toutefois, nous pouvons remarquer que tant nos mesures sur des bicouches (Figure 5.5) que nos mesures sur des monocouches fonctionnalisées (Figure 5.11) suggèrent une relation linéaire entre l'intensité des pics, et le logarithme de la concentration de la solution dopante. En effet, multiplier par 10 la concentration de la solution dopante augmente l'amplitude d'une quantité constante à chaque fois.

Cette observation est compatible avec le modèle. En effet, on peut supposer que le nombre de molécules dopantes déposées sur le graphène est proportionnel à la concentration de la solution dopante. Par contre, plus ceux-ci ont arraché d'électrons au graphène, plus il sera difficile à un greffon supplémentaire d'arracher un électron de plus. Ainsi, on s'attend à ce que la variation du niveau de Fermi soit sublinéaire en fonction de la concentration de la solution dopante, et c'est ce que suggèrent nos résultats.

### 5.3.2 Pics observables selon le type de graphène

Dans les bicouches de graphènes, seul un pic est observable, à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , alors que les monocouches fonctionnalisées comportent un pic supplémentaire, à  $1350\text{ cm}^{-1}$ . On pourrait se demander pourquoi, étant donné que, dans ses deux cas, la cause de leur apparition est la même : des collisions élastiques sur du désordre.

L'explication repose sur la nature de ce désordre :

- Dans les monocouches fonctionnalisées, les collisions se font sur des défauts ponctuels. Ces défauts permettent n'importe quelles collisions. Ainsi, tant que la collision amène le photon dans un autre état permis, que ce soit ailleurs sur son cône de Dirac d'origine (donc, impliquant un phonon à  $\Gamma$  possédant peu de momentum) ou bien, sur un autre cône de Dirac (donc, impliquant un phonon à  $K$  possédant momentum  $\mathbf{K}$ ), les électrons coupleront avec des phonons de ce momentum. Cela donne donc naissance aux deux résonnances de Fano que nous avons observées, l'une pour les phonons situés à  $\Gamma$  et l'autre pour les phonons situés à  $K$ .

---

<sup>14</sup>Pour le mesurer, on pourrait bien mesurer la hauteur du pic de Drude, mais nos spectres infrarouges ne descendent pas à assez basse fréquence pour en discerner le sommet.

- Dans les bicouches, le désordre est causé par la présence de la seconde couche, qui produit une perturbation de nature périodique. De telles perturbations ne permettent pas n'importe quelles collisions. En fait, elles ne permettent que des collisions ayant un momentum  $\mathbf{q}$  correspondant aux vecteurs élémentaires du super-réseau. [25] Or, comme nous l'avons montré à la section 2.2.1, peu importe l'angle de commensuration, la norme de ce vecteur ne dépasse jamais  $0.776|\mathbf{K}|$ , ce qui signifie que de telles collisions seront toujours insuffisantes pour amener un électron à K. [24] Ainsi, seuls les phonons à  $\Gamma$  contribueront au phénomène et donneront naissance à une résonnance de Fano, et un seul pic, à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sera visible.

### 5.3.3 Forme des résonnances de Fano

Toutes nos discussions jusqu'à présent ont passé sous silence une question importante. Pourquoi les résonnances de Fano que nous observons dans les bicouches sont essentiellement constructives, alors que celles dans les monocouches fonctionnalisées sont essentiellement destructives ?

Elles taisaient aussi une anomalie plutôt subtile, mais importante : lorsque nous avons étudié le comportement des résonnances de Fano, à la section 3.2.1, l'asymétrie de notre résonnance était telle qu'elle prenait d'abord la forme d'un creux, puis d'un sommet, avant de retrouver la ligne de base. (Voir figure 3.4.) Or, pour tous nos résultats expérimentaux, c'est l'inverse : nous avons d'abord un sommet, puis un creux, avant de retourner à la ligne de base. (Voir figures 5.5, 5.11 et 5.15.)

Pour expliquer cela, il faut se rappeler le modèle de Fano que nous avons présenté à la section 3.2.1. Le couplage entre les deux oscillateurs y était produit par un ressort supplémentaire, très faible, les reliant. Or, ce n'est pas la seule manière de coupler deux oscillateurs ! En fait, dans la même section, nous affirmons explicitement que, dans le cadre du modèle simplifié de Bruno Rousseau, le couplage est causé par des collisions sur du désordre.

Il est évident que la forme mathématique du terme de couplage variera selon la nature du phénomène physique induisant ce couplage. Par contre, la forme générale de la conductivité du système, dominé par le pic de Drude, devrait être inchangée

par le mécanisme exact de couplage.<sup>15</sup> En fait, on peut montrer que peu importe la nature exacte du couplage, tant qu'il est faible relativement au pic de Drude, on peut approximer son effet comme une simple perturbation à l'équation de la conductivité de Drude (équation 2.8). Cette équation modifiée prend la forme

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau + \lambda\Lambda(\omega)}, \quad (5.2)$$

où  $\lambda$  caractérise l'intensité du couplage entre les deux oscillateurs, et  $\Lambda(\omega)$  est le terme de perturbation. [20] Notons que pour respecter l'hypothèse que le couplage est beaucoup plus faible que le pic de Drude, il faut que  $\lambda \ll 1$ .

Le terme de perturbation prend une forme très différente selon la nature du couplage entre les deux oscillateurs. Pour les deux types de couplage étudié ici, on a

$$\Lambda_{\text{classique}}(\omega) = \frac{i\omega_2^4\tau}{\omega^3 + i\frac{\omega^2}{\tau_2} - \omega\omega_2^2}, \quad (5.3a)$$

$$\Lambda_{\text{collisionnel}}(\omega) = \frac{-2i\omega}{\left(\omega + i\frac{1}{\tau_2}\right)^2\tau - \omega_2^2\tau}, \quad (5.3b)$$

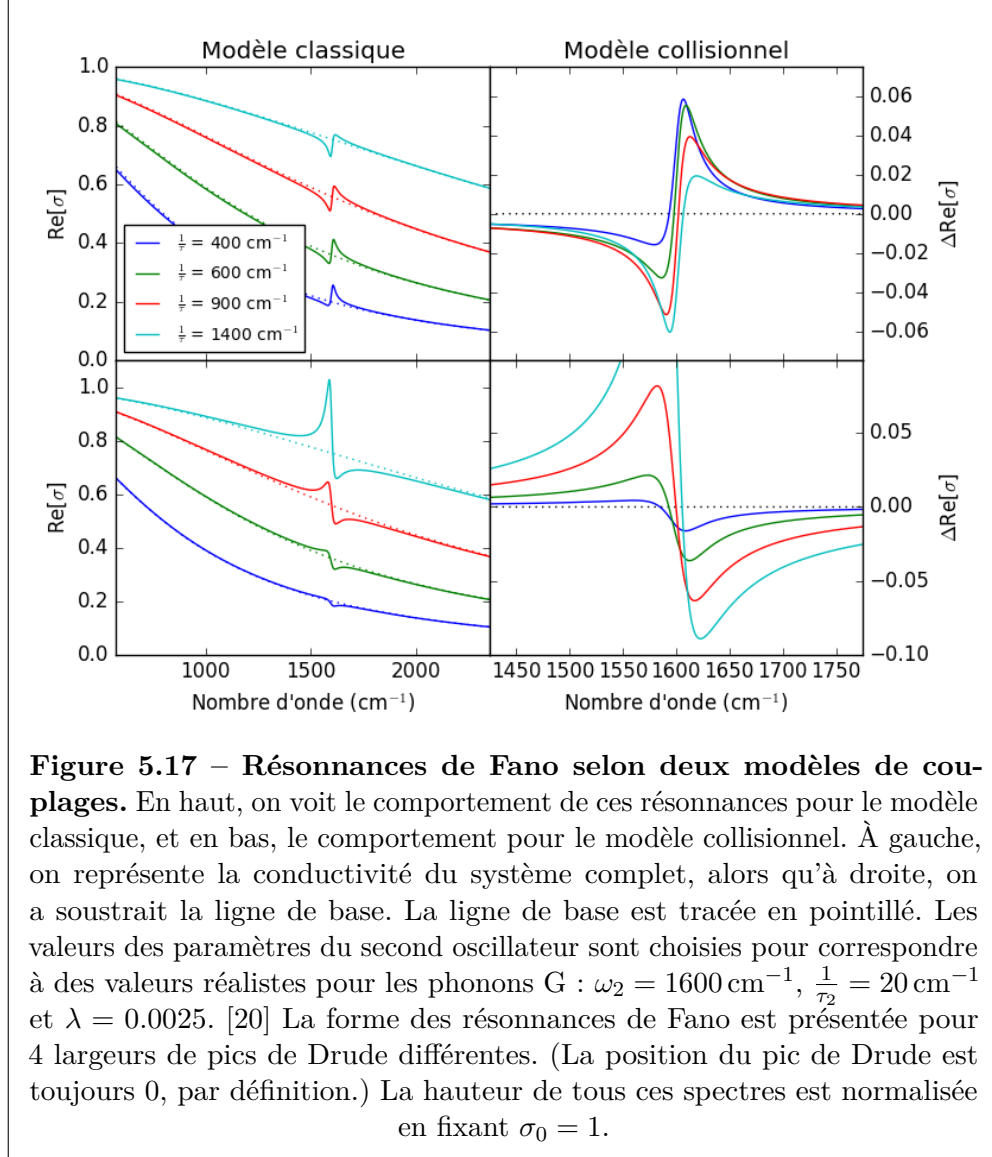
où  $\omega_2$  est la fréquence de résonnance du second oscillateur et  $\frac{1}{\tau_2}$  est sa largeur à mi-hauteur. [20, 46]

Le comportement de ces deux modèles est présenté à la figure 5.17 pour différentes largeurs du pic de Drude.

On voit que le comportement est très différent d'un modèle à l'autre. D'entrée de jeu, nous avons une réponse pour notre second mystère : en effet, contrairement au modèle classique, le modèle collisionnel produit des résonnances de Fano où l'asymétrie est caractérisée d'abord par un sommet, puis un creux. Cela concorde parfaitement avec le comportement observé pour nos pics infrarouges.<sup>16</sup>

<sup>15</sup>Le modèle classique considère l'oscillation de deux masses, un système pour lequel le concept de conductivité n'est pas vraiment applicable. On peut néanmoins appliquer la démarche utilisée dans la référence 20 pour calculer un analogue à la conductivité pour ce système. On obtient alors l'expression  $\sigma(\omega) = ik\omega c(\omega)$ , où  $c(\omega)$  est l'amplitude complexe du mouvement de l'oscillateur, et  $k$  est une constante choisie telle que  $|\sigma(0)| = \sigma_0$ . On a alors qu'à substituer la définition de  $c(\omega)$  présentée dans la référence 46 pour obtenir les équations présentées ci-dessous.

<sup>16</sup>Notons, par ailleurs, que l'on peut obtenir un comportement similaire avec le modèle classique si on donne au ressort couplant les deux oscillateurs une constante de rappel imaginaire. Bien que cela n'ait pas de sens physique, mathématiquement, cela signifie que ce n'est plus la position des ressorts qui sont couplés, mais leur vitesse. Or, c'est un peu cela qu'un couplage collisionnel vient faire ! En effet, lors d'une collision, il y a un transfert d'énergie et de momentum d'un oscillateur à l'autre, deux quantités dépendant non pas sur la position, mais bel et bien la vitesse des deux oscillateurs.

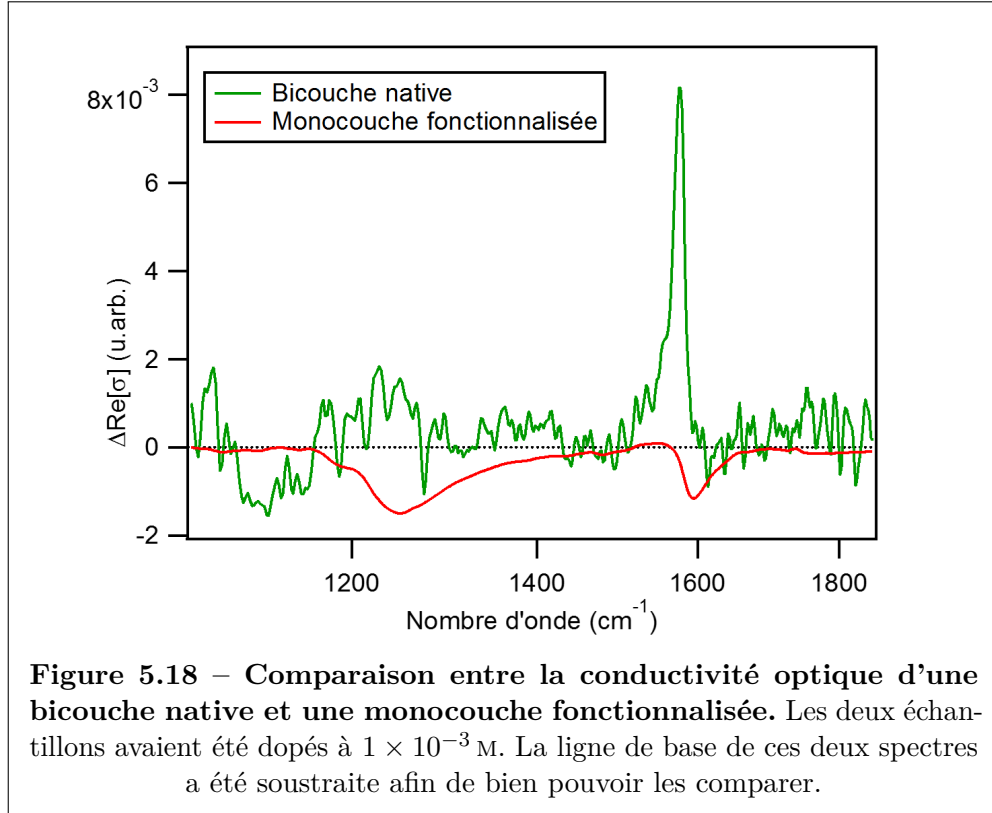


Une réponse pour la première question requiert un examen plus attentif. Nous remarquons que plus la largeur du pic de Drude est grande, plus la hauteur de la partie constructive de la résonance de Fano devient grande comparativement à sa partie destructive. À l'opposé, pour un pic de Drude plus étroit, la partie constructive est négligeable, et c'est la partie destructive qui domine le signal.

L'élargissement du pic de Drude est essentiellement causé par le désordre dans le graphène. Nos mesures pourraient donc s'expliquer si le désordre dans les bicouches était beaucoup plus élevé que dans les monocouches. Même si cela peut sembler, à priori, comme étant contre-intuitif,<sup>17</sup> c'est en fait plausible : bien que le couplage

<sup>17</sup>Après tout, comment la perturbation causée par des greffons attachés aléatoirement

entre les deux couches d'une bicouche soit très faible, la seconde couche produit une perturbation qui affecte uniformément toute la surface du graphène. Le désordre total donc peut être élevé. À l'opposé, pour le graphène fonctionnalisé, bien que la perturbation due à un seul greffon soit très grande, seule une toute petite fraction du graphène est affectée (nous avons un taux de greffages inférieur à 0.1 %), alors le désordre total peut être relativement modeste.



Un indice appuyant cette hypothèse est le fait qu'à dopage égal, l'intensité du pic d'absorbance infrarouge des bicouches de graphène commensurées est environ 8x plus intense que celui du pic de transparence des monocouches fonctionnalisées lui correspondant.<sup>18</sup> (Voir figure 5.18.) Cela est compatible avec le comportement observé à la figure 5.17, où le pic d'absorbance, lorsque celui-ci domine le spectre, est beaucoup plus intense que le pic de transparence lorsque c'est celui-là qui domine le spectre. Toutefois, pour confirmer cette hypothèse, il faudrait mesurer

et détruisant localement la structure du graphène pourrait être moins désordonnée qu'une perturbation périodique causée par une seconde couche faiblement liée ?

<sup>18</sup>Afin de pouvoir comparer nos spectres de bicouches, qui ont été pris en réflexion, et nos spectres de monocouches fonctionnalisées, qui ont été pris en transmission, il a fallu les convertir en spectres de la partie réelle de la conductivité ( $\text{Re}[\sigma(\omega)]$ ), en utilisant les équations 2.9. Pour l'indice de réfraction, nous avons pris  $n_s = 1.44$ , soit l'indice de réfraction du  $\text{BaF}_2$  à  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . [66]

directement la largeur du pic de Drude, ce que nous ne pouvons pas faire avec un simple spectre infrarouge. [20]

#### **5.4 Conclusion globale**

À la lumière de tous les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, nous pouvons conclure que le modèle développé par Bruno Rousseau, expliquant l'activité infrarouge du graphène par un couplage indirect des phonons aux photons via des collisions sur les électrons du graphène, permet de bien expliquer le comportement de l'activité infrarouge du graphène dans des bicouches et dans des monocouches fonctionnalisées. Le comportement observé correspond qualitativement aux prédictions du modèle, mais des mesures supplémentaires seraient requises pour confirmer le modèle quantitativement.

## CHAPITRE 6

### CONCLUSION

#### 6.1 Rappel de la problématique et de l'objectif de recherche

Le graphène est un nano-matériau très prometteur grâce à ses excellentes propriétés mécaniques, optiques et électriques. Toutefois, la plupart de ses applications les plus novatrices requièrent de l'altérer de manière à moduler ses propriétés pour les ajuster à l'application visée. Or, la compréhension du graphène altéré est encore limitée.

L'étude des matériaux dans le domaine infrarouge est intéressante pour deux raisons. D'une part, le spectre infrarouge des matériaux nous renseigne sur sa structure ; ses modes vibrationnels permis. D'autre part, l'optique dans le domaine infrarouge est difficile, car les meilleurs composants optiques opérant dans ce domaine de fréquences sont encombrants, onéreux, et peu efficaces. Trouver des matériaux ayant des meilleures propriétés optiques dans cette plage de fréquence permettrait de révolutionner ce champ.

L'étude des propriétés infrarouges du graphène est donc un champ de recherche prometteur. Or, il s'avère que notre compréhension théorique du graphène ne permettait pas d'expliquer l'apparition de pics infrarouges observée dans les bicouches de graphène et dans les monocouches fonctionnalisées. En effet, des règles de sélection interdisent, à priori, l'apparition de ces pics.

Un modèle proposé par Bruno Rousseau, un étudiant post-doctorant du professeur Michel Côté à l'Université de Montréal, suggère une explication à ce phénomène. Les électrons du graphène couplent naturellement avec les photons infrarouges, et oscillent naturellement sous l'entraînement de son champ électromagnétique. Lorsqu'on introduit du désordre dans le graphène, que ce soit par l'ajout d'une seconde couche (qui la perturbe périodiquement), ou par la fonctionnalisation (qui attache des greffons aléatoirement sur sa surface), les électrons peuvent entrer en collision avec ce désordre, et ainsi coupler avec les phonons du graphène. Nous avons donc un couplage photon-phonon indirect médié par les électrons, ce qui permet de contourner les règles de sélection, et permet ainsi l'apparition de ces pics.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons entrepris de vérifier expérimentalement la validité de ce modèle. Pour ce faire, nous avons synthétisé une variété d'échantillon de bicouches de graphène et de monocouches fonctionnalisées, et nous avons vérifié si le comportement des pics correspondait avec les prédictions du modèle.

De manière plus générale, nous avons aussi étudié les méthodes par lesquelles nous synthétisons ces différents types de graphène, afin de les optimiser. De plus, nous avons déterminé des méthodes permettant de bien caractériser l'intensité de l'altération du graphène produite par une bicouche ou par la fonctionnalisation.

## **6.2 Synthèse des résultats obtenus**

### **6.2.1 Bicouches de graphène**

Une bicouche peut être créée de plusieurs manières. Soit, artificiellement, en superposant deux couches manuellement, ou bien, de manière native, à même le processus de croissance. Le processus natif garantit une interface très propre entre les couches, donc un couplage maximal entre les couches, mais ne fait qu'un recouvrement partiel de l'échantillon, en îlots. Le processus artificiel permet d'avoir une bicouche complète, mais piège des impuretés entre les couches, nuisant à leur couplage. Nous avons toutefois trouvé une recette réduisant ces impuretés, donc maximisant le couplage.

La spectroscopie Raman est un bon outil pour déterminer la qualité du couplage d'une bicouche. En effet, si l'angle de commensuration des deux couches est proche d'un angle critique, le signal Raman sera fortement amplifié, à condition que les couches couplent bien entre elles. De plus, le processus de synthèse produit normalement des échantillons comportant quelques domaines bicouches ayant cet angle critique. Ainsi, l'observation de l'intensité de signal Raman nous renseigne sur la qualité du couplage entre les couches : plus le couplage est fort, plus le signal sera fort.

Dans le domaine infrarouge, nous constatons l'apparition, sur les bicouches, d'un pic d'absorbance aux alentours de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Ce pic a le comportement suivant :

- L'intensité de ce pic est fortement modulée par l'intensité du couplage entre les deux couches. Cela prouve que ce pic naît de l'interaction entre les couches, et non pas de quelconques impuretés qui auraient pu être piégées entre les couches.
- L'intensité de ces pics est croissante en fonction du niveau de dopage. Cela prouve que la présence d'électrons libres est nécessaire pour l'apparition de ce pic.



- La position de ce pic est modulée par le dopage : le pic décale vers le rouge plus le dopage est élevé. Cette observation est compatible avec certaines mesures déjà rapportées dans la littérature.
- L'intensité de ce pic ne semble toutefois pas modulée par l'angle de commensuration. Cela indique que le phénomène menant à son apparition est possible à tous les angles, ce qui exclut certains modèles présentés dans la littérature pour expliquer l'apparition de ce pic.

### 6.2.2 Graphène fonctionnalisé

La fonctionnalisation du graphène est obtenue en trempant le graphène dans une solution fonctionnalisante. Lorsque le graphène est sur substrat de cuivre, la réaction est spontanée, et sature à un taux de fonctionnalisation entre 0.01 % et 0.1 %.

Pour obtenir un taux de fonctionnalisation moindre, il faut contrôler le temps de trempage et la concentration de la solution. À cet effet, nous avons trouvé une relation mathématique unissant le temps de trempage, la concentration de la solution, et le taux de fonctionnalisation résultant.

Nous trouvons ainsi que l'intervalle de travail intéressant pour avoir une bonne variation de taux de fonctionnalisation résultant est entre  $1 \times 10^{-3}$  M s et  $3 \times 10^{-2}$  M s.

Nous avons aussi déterminé que la spectroscopie Raman est le meilleur outil pour attester de la qualité du graphène. Plus le rapport entre la hauteur des pics D et G du graphène est élevé, plus le nombre de défauts est élevé. Seulement, cette relation étant non-linéaire, cela complique fortement l'utilisation quantitative de cet outil. Heureusement, nous avons trouvé dans la littérature des modèles décrivant quantitativement le comportement du rapport D/G en fonction du taux de fonctionnalisation. En comparaison, pour des raisons encore mal comprises, les mesures XPS étaient très peu fiables, surestimant le taux de fonctionnalisation par un facteur de 100 ; alors que des mesures STM, bien qu'elles permettent un décompte direct du nombre de greffons, sont extrêmement longues et laborieuses, rendant très inefficace l'utilisation de cette méthode.

Dans le domaine infrarouge, nous constatons l'apparition, sur le graphène fonctionnalisé, de deux pics de transparence, aux alentours de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Le comportement de ces pics est le suivant :

- L'intensité de ces pics est croissante en fonction du nombre de défauts. Cela prouve que ce pic naît d'une interaction impliquant ces défauts.

- L'intensité de ces pics est croissante en fonction du niveau de dopage. Cela prouve que la présence d'électrons libres est nécessaire pour l'apparition de ces pics.
- La position du pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est constante, peu importe le nombre de défauts ou le niveau de dopage.
- La position du pic à  $1350\text{ cm}^{-1}$  est constante en fonction du nombre de défauts, mais décale vers le bleu en fonction du dopage.

Notons, par ailleurs, que ce phénomène est particulièrement intense. En effet, les défauts couvrent moins d'un dixième de pourcent de la surface du graphène, mais produisent un effet global d'amplitude comparable à des dipôles ordinaires couvrant l'entièreté de sa surface. En fait, nous trouvons que chaque greffon induit dans le graphène une activité infrarouge 7500x plus intense que celle d'une molécule de  $\text{CO}_2$ , un dipôle naturellement actif à l'infrarouge. L'effet que nous observons ne peut donc pas s'expliquer par l'activité infrarouge intrinsèque au greffon et requiert de considérer son interaction avec le graphène.

### 6.2.3 Validité du modèle

Toutes les observations que nous avons faites sur le spectre infrarouge du graphène sont qualitativement compatibles avec le modèle de Bruno Rousseau. Nous pouvons donc être plutôt confiants de sa validité. Nous avons donc une explication plausible pour l'activité infrarouge des bicouches de graphènes et du graphène fonctionnalisé, ce qui répond à l'objectif principal de ce mémoire.

### 6.2.4 Autres résultats et contributions intéressantes

Nous avons trouvé que, pour la plupart de nos échantillons bicouches, nos mesures suggéraient une répartition aléatoire d'angle de commensuration entre les couches. Cela implique qu'il n'y a pas de processus favorisant un angle relativement à un autre. Toutefois, pour des croissances de bicouches natives crûes en présence d'impuretés oxydantes, cette répartition n'était plus aléatoire. Nous expliquons ce phénomène par le fait que la présence d'impuretés vient favoriser la croissance de bicouches commensurées, énergétiquement favorisées.

L'étude des images STM du graphène fonctionnalisé permet de mieux caractériser la chimie de la fonctionnalisation et les propriétés des greffons :

- Le processus de fonctionnalisation ne polymérise pas : les greffons n'ont pas tendance à s'attacher à d'autres greffons.

- La répartition des greffons semble uniformément aléatoire sur la surface de l'échantillon, à moyenne échelle à tout de moins. En particulier, la présence d'un greffon ne semble pas attirer ni repousser la présence d'autres greffons dans son entourage. Les greffons semblent aussi plutôt insensibles à la topographie du cuivre sous-jacent au graphène.
- Le processus de fonctionnalisation sature bien avant que les greffons occupent tout l'espace et empêchent physiquement de nouveaux greffons de s'attacher à la surface. Un autre processus, pour le moment inconnu, doit donc être responsable de cette saturation.
- Les greffons sont très difficiles à observer au STM. Les paramètres d'acquisition doivent être ajustés très finement sinon ils sont invisibles. Même lorsque bien ajusté, le processus d'acquisition arrache naturellement les greffons tranquillement, de telle sorte qu'il faut se hâter pour mesurer une surface et y compter les greffons avant qu'ils aient tous été arrachés.

Les spectres Raman sont couramment parasités par la présence de pics dus aux rayons cosmiques. Il est nécessaire de les éliminer avant de procéder à l'analyse de ces spectres, or, c'est un processus laborieux à faire manuellement. Nous avons déterminé que l'utilisation d'un filtre de Hampel est un moyen simple et efficace pour identifier et éliminer ces pics de manière automatique.

### 6.3 Travaux futurs

Les recherches présentées dans le présent mémoire ont répondu à de nombreuses questions, mais elles en laissent plusieurs sans réponses. Voici quelques sujets qu'il pourrait être intéressant d'explorer dans des recherches futures.

- Premièrement, bien que nos résultats valident qualitativement le modèle de Bruno Rousseau, plus de mesures seraient toutefois requises pour le vérifier quantitativement. En effet, tout comme le modèle le prédit, nos mesures suggèrent une relation linéaire entre le taux de fonctionnalisation et l'intensité des pics, ainsi qu'une relation linéaire entre le niveau de Fermi et l'intensité des pics, mais nos mesures ne sont pas assez nombreuses ni assez précises pour formellement valider cette prédiction. Il serait intéressant de se pencher sur cette question.
- On pourrait aussi se demander de ce qu'il advient lorsqu'on combine les deux altérations utilisées dans le présent mémoire. Qu'arrive-t-il lorsqu'on fonctionnalise des bicouches ? On pourrait croire qu'étant donné que les bicouches produisent un pic d'absorbance, et que les monocouches fonctionnalisées produisent des pics de transparence, les deux effets fassent

compétition, inhibant le pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  mais laissant inchangé le pic à  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Alternativement, le désordre occasionné par les deux méthodes pourrait s'additionner. Selon le raisonnement présenté à la section 5.3.3, cela devrait transformer les deux pics de transparence du graphène fonctionnalisé en pics d'absorbance. Une vérification de cette question nous permettrait certainement d'obtenir une compréhension plus intime du modèle, et ainsi, de le raffiner, et d'en développer une version rigoureuse appliquée aux bicouches.

- En outre, il serait intéressant de faire une étude systématique formelle de la relation entre le spectre infrarouge des bicouches et leur angle de commensuration. Des études similaires ont déjà été faites en spectroscopie Raman, [24, 33] ainsi que dans le domaine visible, [67] mais pas dans le domaine infrarouge. Ce dernier papier est d'ailleurs particulièrement intéressant étant donné qu'il trouve un effet chiral aux pics observés. Il serait pertinent de vérifier si un tel effet est aussi observable sur nos pics, c'est-à-dire, de voir si le pic d'absorbance observé dans nos bicouches est différent selon le sens de polarisation circulaire des photons incidents. Le principal obstacle à des mesures de ce genre est méthodologique, étant donné la difficulté de contrôler l'angle de superposition des couches.
- Le mécanisme de fonctionnalisation est encore mal compris. Par exemple, quel mécanisme vient limiter le taux de fonctionnalisation maximal atteignable spontanément par trempage ? Notre collègue Minh Nguyen a déterminé que les bicouches sont moins réactives que les monocouches, [53] mais n'a pas d'explication claire. Nous notons aussi que le taux de fonctionnalisation de saturation survient à une valeur similaire au taux de fonctionnalisation critique auquel le rapport D/G se met à décroître. Peut-être que ces trois phénomènes partagent des éléments de réponse.
- Il serait également intéressant de voir si la réactivité des bicouches dépend de l'angle de commensuration entre elles : certaines de nos mesures préliminaires le laissent croire. Si cela devait être le cas, il est possible que les bicouches à  $0^\circ$  soient plus réactives que les autres, étant donné le plus fort couplage des couches à cet angle. Alternativement, les bicouches plus réactives pourraient être celles dont l'angle de commensuration amène les cônes de Dirac à être séparés d'une distance correspondant à l'énergie de la réaction de fonctionnalisation.
- Nos mesures STM montraient des greffons répartis aléatoirement sur la surface de l'échantillon, sans corrélation ni anticorrélation évidente. Une analyse statistique formelle serait d'ailleurs requise pour valider cette affirmation. Par contre, la résolution horizontale de nos mesures n'était pas infinie. Il est

plausible que plus d'un greffons s'attachent côte à côte sur un même site, ou deux sites (A et B) adjacents du graphène. Nous n'avons pas la résolution suffisante pour vérifier cette possibilité.

- Enfin, il serait certainement intéressant d'étudier d'autres phénomènes capables d'induire ou d'altérer les propriétés infrarouges du graphène. À cet effet, plusieurs papiers récents montrent l'apparition de résonances et d'antirésonances dans des nanorubans [68] et autres nanostructures [69] de graphène, et pourraient servir d'inspiration.



## ADDENDUM

Comme il a été de nombreuses fois mentionné au cours de ce mémoire, mes travaux ont été la prolongation des travaux de mes collègues, publiés dans l'article *Phonon-Induced Transparency in Functionalized Single Layer Graphene*, [20] et disponible sur arXiv depuis 2014. Cet article présente le modèle de Bruno Rousseau, ainsi que sa validation expérimentale par les résultats obtenus par François Lapointe et Minh Nguyen sur l'évolution du spectre infrarouge du graphène fonctionnalisé en fonction du dopage.

Depuis que j'ai entamé la rédaction de ce mémoire, au début de l'année 2016, une nouvelle version de cet article a été préparée, afin d'y inclure les principaux résultats que j'ai obtenus au cours de ma maîtrise. En effet, mes résultats concernant l'évolution du spectre infrarouge du graphène en fonction du taux de fonctionnalisation soutiennent les résultats qui étaient déjà présentés dans l'article, et ainsi en renforcent les conclusions.

Cette nouvelle version, dont je suis le quatrième auteur, porte le titre provisoire *Antiresonances in the Mid-Infrared Vibrational Spectrum of Functionalized Graphene*, et est destiné à être publié dans une revue scientifique révisée par les pairs d'ici la fin de l'année 2017.





## BIBLIOGRAPHIE

- [1] L Gustavo CANÇADO, A JORIO, EH Martins FERREIRA, F STAVALE, CA ACHETE, RB CAPAZ, MVO MOUTINHO, A LOMBARDO, TS KULMALA et AC FERRARI : Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8):3190–3196, 2011.
- [2] Bernardo MARINHO, Marcos GHISLANDI, Evgeniy TKALYA, Cor E KONING et Gijsbertus de WITH : Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology*, 221:351–358, 2012.
- [3] Richard Allen MATULA : Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(4):1147–1298, 1979.
- [4] Mark Oliver Goerbig JEAN-NOËL FUCHS : Introduction to the physical properties of graphene. Notes de cours, University of California, Physics 123B, 2008. URL [http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf\\_CoursGraphene2008.pdf](http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf).
- [5] LA FALKOVSKY : Optical properties of graphene. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 129, page 012004. IOP Publishing, 2008.
- [6] Changgu LEE, Xiaoding WEI, Jeffrey W KYSAR et James HONE : Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [7] DuPont INC. : Kevlar (aramid fiber) technical guide. Richmond, VA, USA, 2015.
- [8] Goki EDA, Giovanni FANCHINI et Manish CHHOWALLA : Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5):270–274, 2008.
- [9] Xiaochang MIAO, Sefaattin TONGAY, Maureen K PETTERSON, Kara BERKE, Andrew G RINZLER, Bill R APPLETON et Arthur F HEBARD : High efficiency graphene solar cells by chemical doping. *Nano Letters*, 12(6):2745–2750, 2012.

- [10] Meryl D STOLLER, Sungjin PARK, Yanwu ZHU, Jinho AN et Rodney S RUOFF : Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10):3498–3502, 2008.
- [11] Philip Richard WALLACE : The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [12] John David JACKSON : Phil Wallace and theoretical physics at McGill in the 1950's : A personal perspective. *Physics in Canada*, 66(4):293–299, 2010.
- [13] Harry W KROTO, AW ALLAF et SP BALM : C60 : Buckminsterfullerene. *Chemical Reviews*, 91(6):1213–1235, 1991.
- [14] HP BOEHM : The first observation of carbon nanotubes. *Carbon*, 35(4):581–584, 1997.
- [15] L. C. F. BLACKMAN et A. R. UBBELHODE : Stress recrystallization of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 266(1324):20–32, 1962.
- [16] Rudolf PEIERLS : Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré*, 5(3):177–222, 1935.
- [17] Kostya S NOVOSELOV, Andre K GEIM, Sergei V MOROZOV, D JIANG, Y\_ZHANG, Sergey V DUBONOS, Irina V GRIGORIEVA et Alexandr A FIRSOV : Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [18] Andrew M SMITH, Michael C MANCINI et Shuming NIE : Second window for in vivo imaging. *Nature Nanotechnology*, 4(11):710, 2009.
- [19] AB KUZMENKO, L BENFATTO, E CAPPELLUTI, Iris CRASSEE, Dirk VAN DER MAREL, P BLAKE, KS NOVOSELOV et AK GEIM : Gate tunable infrared phonon anomalies in bilayer graphene. *Physical Review Letters*, 103(11):116804, 2009.
- [20] Bruno ROUSSEAU, François LAPOINTE, Minh NGUYEN, Maxime BIRON, Etienne GAUFRES, Saman CHOUBAK, Zheng HAN, Vincent BOUCHIAT, Patrick DESJARDINS, Michel CÔTÉ et Richard MARTEL : Phonon-induced transparency in functionalized single layer graphene. *arXiv preprint arXiv :1407.8141*, 2014.
- [21] Michael P MARDER : *Condensed matter physics*. John Wiley & Sons, 2010.

- [22] Jia-An YAN, WY RUAN et MY CHOU : Phonon dispersions and vibrational properties of monolayer, bilayer, and trilayer graphene : Density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 77(12):125401, 2008.
- [23] E KOGAN, VU NAZAROV, VM SILKIN et EE KRASOVSKII : Space group symmetry classification of energy bands in graphene and destruction of dirac points by supercell potential. *arXiv preprint arXiv :1306.4084*, 2013.
- [24] Ado JORIO et Luiz Gustavo CANÇADO : Raman spectroscopy of twisted bilayer graphene. *Solid State Communications*, 175:3–12, 2013.
- [25] Victor CAROZO, Clara M ALMEIDA, Erlon HM FERREIRA, Luiz Gustavo CANÇADO, Carlos Alberto ACHETE et Ado JORIO : Raman signature of graphene superlattices. *Nano Letters*, 11(11):4527–4534, 2011.
- [26] Ben G STREETMAN et Sanjay BANERJEE : *Solid state electronic devices*, volume 4. Prentice Hall New Jersey, 2000.
- [27] Pierre L LEVESQUE, Shadi S SABRI, Carla M AGUIRRE, Jonathan GUILLET, Mohamed SIAJ, Patrick DESJARDINS, Thomas SZKOPEK et Richard MARTEL : Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors. *Nano Letters*, 11(1):132–137, 2010.
- [28] W ESCOFFIER, J POUMIROL, R YANG, M GOIRAN, B RAQUET et J BROTO : Electric field doping of few-layer graphene. *Physica B : Condensed Matter*, 405(4):1163–1167, 2010.
- [29] Hongtao LIU, Yunqi LIU et Daoben ZHU : Chemical doping of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10):3335–3345, 2011.
- [30] Fred LAPLANT, George LAURENCE et Dor BEN-AMOTZ : Theoretical and experimental uncertainty in temperature measurement of materials by raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 50(8):1034–1038, 1996.
- [31] Andrea C FERRARI et Denis M BASKO : Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013.
- [32] Hui WANG, Yufang WANG, Xuwei CAO, Min FENG et Guoxiang LAN : Vibrational properties of graphene and graphene layers. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(12):1791–1796, 2009.
- [33] Rui HE, Ting-Fung CHUNG, Conor DELANEY, Courtney KEISER, Luis A JAUREGUI, Paul M SHAND, CC CHANCEY, Yanan WANG, Jiming BAO et

- Yong P CHEN : Observation of low energy Raman modes in twisted bilayer graphene. *Nano Letters*, 13(8):3594–3601, 2013.
- [34] Kwanpyo KIM, Sinisa COH, Liang Z TAN, William REGAN, Jong Min YUK, Eric CHATTERJEE, MF CROMMIE, Marvin L COHEN, Steven G LOUIE et A ZETTL : Raman spectroscopy study of rotated double-layer graphene : misorientation-angle dependence of electronic structure. *Physical Review Letters*, 108(24):246103, 2012.
- [35] Robin W HAVENER, Houlong ZHUANG, Lola BROWN, Richard G HENNIG et Jiwoong PARK : Angle-resolved Raman imaging of interlayer rotations and interactions in twisted bilayer graphene. *Nano Letters*, 12(6):3162–3167, 2012.
- [36] David B. TANNER : Optical effects in solids. Notes de cours, University of Florida, PHY7097, 2013. URL <http://www.phys.ufl.edu/~tanner/notes.pdf>.
- [37] E CAPPELLUTI, L BENFATTO et AB KUZMENKO : Infrared phonon activity and fano interference in multilayer graphenes. *Physica Scripta*, 2014(T162): 014018, 2014.
- [38] Kai Rosnagel LUTZ KIPP : Scanning tunneling microscopy. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, 2008. URL <http://www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-kipp/stm/stm.htm>.
- [39] Gerd BINNIG et Heinrich ROHRER : Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126(1-3):236–244, 1983.
- [40] Gerd BINNIG, Calvin F QUATE et Ch GERBER : Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930, 1986.
- [41] Yuriy DEDKOV, Elena VOLOSHINA et Mikhail FONIN : Scanning probe microscopy and spectroscopy of graphene on metals. *Physica Status Solidi (b)*, 252(3):451–468, 2015. ISSN 1521-3951.
- [42] John GREENWOOD, Thanh Hai PHAN, Yasuhiko FUJITA, Zhi LI, Oleksandr IVASENKO, Willem VANDERLINDEN, Hans VAN GORP, Wout FREDERICKX, Gang LU, Kazukuni TAHARA *et al.* : Covalent modification of graphene and graphite using diazonium chemistry : Tunable grafting and nanomanipulation. *ACS Nano*, 9(5):5520–5535, 2015.
- [43] Jack M HOLLANDER et William L JOLLY : X-ray photoelectron spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 3(6):193–200, 1970.

- [44] X-ray photoelectron spectroscopy (xps). Leibniz Institute for Solid State and Material Research Dresden, 2007. URL <https://www.ifw-dresden.de/?id=346>.
- [45] Ugo FANO : Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6):1866, 1961.
- [46] Yong S JOE, Arkady M SATANIN et Chang Sub KIM : Classical analogy of Fano resonances. *Physica Scripta*, 74(2):259, 2006.
- [47] Saman CHOUBAK : *The impact of hydrogen and oxidizing impurities in chemical vapor deposition of graphene on copper*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, avril 2015.
- [48] Xuesong LI, Weiwei CAI, Jinho AN, Seyoung KIM, Junghyo NAH, Dongxing YANG, Richard PINER, Aruna VELAMAKANNI, Inhwa JUNG, Emanuel TUTUC *et al.* : Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009.
- [49] Robert M. JACOBBERGER, Pierre L. LEVESQUE, Feng XU, Meng-Yin WU, Saman CHOUBAK, Patrick DESJARDINS, Richard MARTEL et Michael S. ARNOLD : Tailoring the growth rate and surface facet for synthesis of high-quality continuous graphene films from  $\text{CH}_4$  at 750 °C via chemical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(21):11516–11523, 2015.
- [50] Yung-Chang LIN, Chun-Chieh LU, Chao-Huei YEH, Chuanhong JIN, Kazu SUENAGA et Po-Wen CHIU : Graphene annealing : how clean can it be? *Nano Letters*, 12(1):414–419, 2011.
- [51] Elena BEKYAROVA, Mikhail E ITKIS, Palanisamy RAMESH, Claire BERGER, Michael SPRINKLE, Walt A de HEER et Robert C HADDON : Chemical modification of epitaxial graphene : spontaneous grafting of aryl groups. *Journal of the American Chemical Society*, 131(4):1336–1337, 2009.
- [52] Lin GAN, Dayong ZHANG et Xuefeng GUO : Electrochemistry : An efficient way to chemically modify individual monolayers of graphene. *Small*, 8(9):1326–1330, 2012.
- [53] Minh NGUYEN : Fonctionnalisation covalente de monocouches et bicouches de graphène. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, mars 2016.
- [54] Ji Won SUK, Alexander KITT, Carl W MAGNUSON, Yufeng HAO, Samir AHMED, Jinho AN, Anna K SWAN, Bennett B GOLDBERG et Rodney S

- RUOFF : Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. *ACS Nano*, 5(9):6916–6924, 2011.
- [55] S. MARCET, M. VERHAEGEN, S. BLAIS-OUELLETTE et R. MARTEL : Raman spectroscopy hyperspectral imager based on Bragg tunable filters. *Proceedings of SPIE*, 8412:84121J–84121J–7, 2012.
- [56] Peter R GRIFFITHS et James A DE HASETH : *Fourier transform infrared spectrometry*, volume 171. John Wiley & Sons, 2007.
- [57] Bruker Optics INC. : Vertex 80 & 80v FT-IR spectrometers. Billerica, MA, USA, 2013.
- [58] Shirleigh SILVERMAN : The emissivity of globar. *JOSA*, 38(11):989–989, 1948.
- [59] Tim MAY, Thomas ELLIS et Ruben REININGER : Mid-infrared spectromicroscopy beamline at the canadian light source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 582(1):111–113, 2007.
- [60] Arsenii Aleksandrovich SOKOLOV et Igor Mikhailovich TERNOV : Synchrotron radiation. *Akademia Nauk SSSR, Moskovskoie Obshchestvo Ispytatelei prirody. Seksia Fiziki. Sinkhrotron Radiation, Nauka Eds., Moscow, 1966 (Russian title : Sinkhrotronnoie izluchenie), 228 pp., 1, 1966.*
- [61] I HORCAS, Rs FERNÁNDEZ, JM GOMEZ-RODRIGUEZ, J COLCHERO, JWSXM GÓMEZ-HERRERO et AM BARO : WSXM : a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1):013705, 2007. URL <http://www.wsxmsolutions.com/>.
- [62] Neil FAIRLEY : CasaXPS : Processing software for xps, aes, sims and more. Casa Software Ltd, 2005. URL <http://www.casaxps.com/>.
- [63] Lola BROWN, Robert HOVDEN, Pinshane HUANG, Michal WOJCIK, David A MULLER et Jiwoong PARK : Twinning and twisting of tri-and bilayer graphene. *Nano Letters*, 12(3):1609–1615, 2012.
- [64] Moamen S REFAT, Hamdy Al DIDAMONY, Khlood M Abou EL-NOUR, Lamia EL-ZAYAT et Abdel Majid A ADAM : Charge-transfer interactions between piperidine as donor with different  $\sigma$ - and  $\pi$ -acceptors : Synthesis and spectroscopic characterization. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(1):105–114, 2011.

- [65] DA BOYD, FM HESS et GB HESS : Infrared absorption study of physisorbed carbon monoxide on graphite. *Surface Science*, 519(1):125–138, 2002.
- [66] HH LI : Refractive index of alkaline earth halides and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(1):161–290, 1980.
- [67] Jiwoong PARK : Chiral atomically thin films. *Energy (eV)*, 2(3):4, 2016.
- [68] Huguen YAN, Tony LOW, Francisco GUINEA, Fengnian XIA et Phaedon AVOURIS : Tunable phonon-induced transparency in bilayer graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 14(8):4581–4586, 2014.
- [69] Huguen YAN, Fengnian XIA, Zhiqiang LI et Phaedon AVOURIS : Plasmonics of coupled graphene micro-structures. *New Journal of Physics*, 14(12):125001, 2012.
- [70] Márcia Maria LUCCHESI, F STAVALE, EH Martins FERREIRA, C VILANI, MVO MOUTINHO, Rodrigo B CAPAZ, CA ACHETE et A JORIO : Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5):1592–1597, 2010.
- [71] Laurie DAVIES et Ursula GATHER : The identification of multiple outliers. *Journal of the American Statistical Association*, 88(423):782–792, 1993.
- [72] Samuel W HASINOFF : Photon, poisson noise. *In Computer Vision*, pages 608–610. Springer, 2014.
- [73] Sayan MUKHERJEE : Derivation of Poisson processes. Notes de cours, Duke University, STA113, 2006. URL <https://www2.stat.duke.edu/courses/Fall06/sta113/poisson.pdf>.





## ANNEXE A

### RAPPORT D/G EN FONCTION DU TAUX DE FONCTIONNALISATION

Comme il a été expliqué à la section 2.3.1.2, le rapport D/G varie fortement en fonction du taux de fonctionnalisation du graphène. Seulement, la relation entre les deux est non-linéaire, de telle sorte qu'il est nécessaire de bien en déterminer la forme analytique si on désire l'utiliser de manière quantitative.

Un modèle semi-empirique, proposé par Lucchese *et al.* [70], suggère que l'activité Raman d'un élément de surface du graphène varie en fonction de sa proximité d'un défaut :

- À proximité immédiate d'un défaut ( $r < r_S$ ), le graphène est tellement endommagé qu'il n'est plus actif Raman.
- À distance intermédiaire d'un défaut ( $r_S < r < r_A$ ), le graphène est actif Raman en D et en G.
- À grande distance d'un défaut ( $r_A < r$ ), le défaut n'a plus d'effet et le graphène n'est actif Raman qu'en G.

Puisque ces effets sont microscopiques, et que le spot laser a une taille macroscopique, le rapport D/G mesuré est la moyenne de l'activité Raman de la région illuminée. On peut donc déterminer le rapport D/G mesuré en déterminant quelle proportion de la surface est située dans chacune des trois régions ci-dessus.

On trouve ainsi

$$\frac{I_D}{I_G}(\Theta) = A \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{\beta}} E_{\text{laser}}^B \left( e^{-\alpha\Theta} - e^{-\beta\Theta} \right), \quad (\text{A.1})$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha &= n_C (\pi r_S)^2, \\ \beta &= n_C \pi^2 (r_A^2 - r_S^2), \end{aligned}$$

où  $E_{\text{laser}} = \frac{hc_0}{\lambda_{\text{laser}}}$  est l'énergie des photons du laser,  $n_C = 3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  est la densité surfacique d'atomes de carbone dans le graphène, et où  $A$  et  $B$  sont des constantes.

Les termes  $A$ ,  $B$ ,  $r_A$  et  $r_S$  doivent être déterminés empiriquement. Selon Cançado *et al.* [1], ils prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} A &= (160 \pm 48) \text{ eV}^4, \\ B &= 4, \\ r_A &= 3.1 \text{ nm}, \\ r_S &= 1 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Cela implique que les coefficients du modèle valent approximativement  $\alpha \approx 377$  et  $\beta \approx 3246$ .

On remarque que ce modèle a plusieurs régimes [70] :

- À faible taux de fonctionnalisation, il n'y a pratiquement pas de superposition entre les rayons d'action des différents défauts. En conséquence, le rapport D/G augmente linéairement en fonction du taux de fonctionnalisation.
- À un taux de fonctionnalisation intermédiaire, il y a de plus en plus de superposition entre les régions actives D du graphène. Le rapport D/G plafonne ; le maximum est atteint à  $\Theta_C = \frac{\ln(\frac{\alpha}{\beta})}{\alpha - \beta}$ .
- À haut taux de fonctionnalisation, les régions inactivées deviennent dominantes. Le rapport D/G décroît, car le graphène est de moins en moins actif Raman.

À hauts taux de fonctionnalisation, on s'attend de plus à un fort élargissement des pics G et D, étant donné que la structure même du graphène est compromise. En effet, les différentes déformations viennent perturber aléatoirement la tension de différents éléments de surface du graphène. Or, comme il a été expliqué à la section 2.3.1, la position des pics Raman du graphène est affectée par le stress au sein de la couche.

## ANNEXE B

### FILTRE DE HAMPEL

Le filtre de Hampel est un filtre développé pour retirer, de manière automatique, des valeurs aberrantes d'une série de données ordonnées. [71] Il possède deux paramètres ajustables :  $w$  et  $h$ .

On peut décomposer le fonctionnement du filtre en deux parties : l'identificateur et l'interpolateur. Chacune de ces parties peut être utilisée de manière indépendante l'une de l'autre, si désiré.

#### B.1 Identificateur

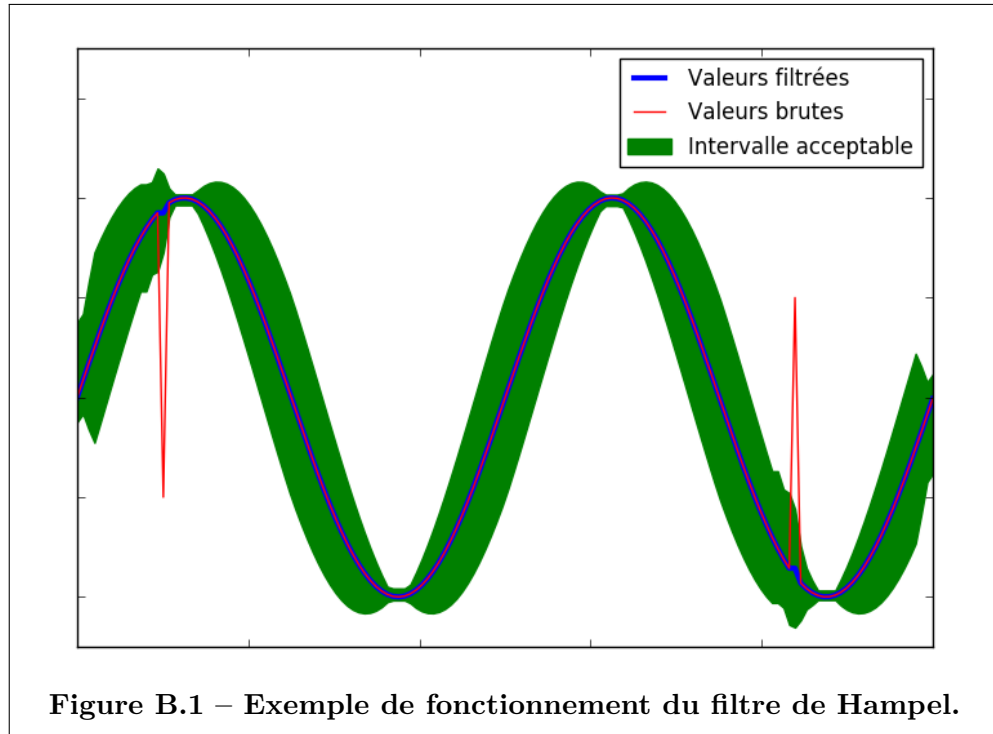
Dans un premier temps, il faut déterminer si une valeur est aberrante, et doit donc être retirée. Cela est le travail de l'identificateur.

En résumé, l'identificateur détermine qu'un point est aberrant si sa valeur est trop écartée de la médiane de la valeur des points situés dans son voisinage. Le voisinage est l'ensemble des points situés dans une fenêtre de largeur  $w$  autour du point à l'étude. Le « seuil » au-delà duquel un point est considéré aberrant, quant à lui, est le produit de  $h$  et de la médiane de l'écart entre la valeur des points du voisinage et de leur médiane.

On peut voir, à la figure B.1, un exemple du fonctionnement du filtre de Hampel appliqué sur un ensemble de données fictif. On voit bien comment l'algorithme construit une bande de valeurs acceptables autour de la série de données, et identifie comme aberrant tout point situé à l'extérieur de cette bande.

Conceptuellement,  $w$  détermine la taille de l'échantillon de référence. Cet échantillon est centré sur le point à l'étude, et a une largeur  $w$ . Par la suite, le paramètre  $h$  détermine par quel facteur on tolère qu'une valeur s'égare de l'échantillon de référence avant de la considérer aberrante.

La sensibilité de l'algorithme est principalement contrôlée par  $h$ . Trop petit, et l'algorithme produira des faux positifs ; trop élevé, et l'algorithme produira des faux négatifs. Quant à  $w$ , il doit être choisi pour être plus grand que les pics aberrants que nous cherchons à enlever (sinon, il ne verra plus le pic comme un



tout), mais plus petit que la largeur des pics attendus de notre signal (sinon il risque de considérer ces pics-là comme aberrants aussi). Il est donc important de bien choisir des valeurs de  $w$  et  $h$  bien adaptées à l'ensemble de données à l'étude.

## B.2 Interpolateur

Simplement enlever de la série les points déterminés aberrants par l'identificateur serait problématique : en effet, une série de points de mesures ordonnées à intervalles réguliers deviendrait irrégulière, si certains points quelconques étaient retirés.

Bien que ce ne soit pas impossible de travailler avec des séries irrégulièrement espacées, c'est particulièrement difficile. Il est nettement préférable de remplacer le point aberrant par une valeur de synthèse, s'il est possible de déterminer une valeur synthétique raisonnable en la situation.

Ici, nous avons une valeur synthétique tout à fait raisonnable à utiliser ; il s'agit tout simplement de la médiane du voisinage du point aberrant.

### B.3 Performance

Le filtre de Hampel possède plusieurs avantages relativement à d'autres filtres :

1. Il est simple et facile à comprendre. Il s'implémente en une vingtaine de lignes de codes, et ne comporte que 2 paramètres libres.
2. Il maintient régulièrement espacées des séries de données régulièrement espacées.
3. Il est robuste, même en présence de plusieurs données aberrantes. L'utilisation de la médiane, et l'écart médian à la médiane, permettent de rendre l'identificateur de Hampel beaucoup plus résilient aux valeurs aberrantes qu'un algorithme similaire, plus naïf, qui aurait utilisé la moyenne et l'écart-type, par exemple. En effet, la présence d'une valeur aberrante dans un ensemble peut fortement affecter la valeur de la moyenne et l'écart-type, et ce, d'autant plus fortement que la valeur se démarque de l'ensemble, alors que la médiane et l'écart médian ne seront pas (ou très peu) affectés, et ce, peu importe de combien la valeur aberrante se démarque de l'ensemble.

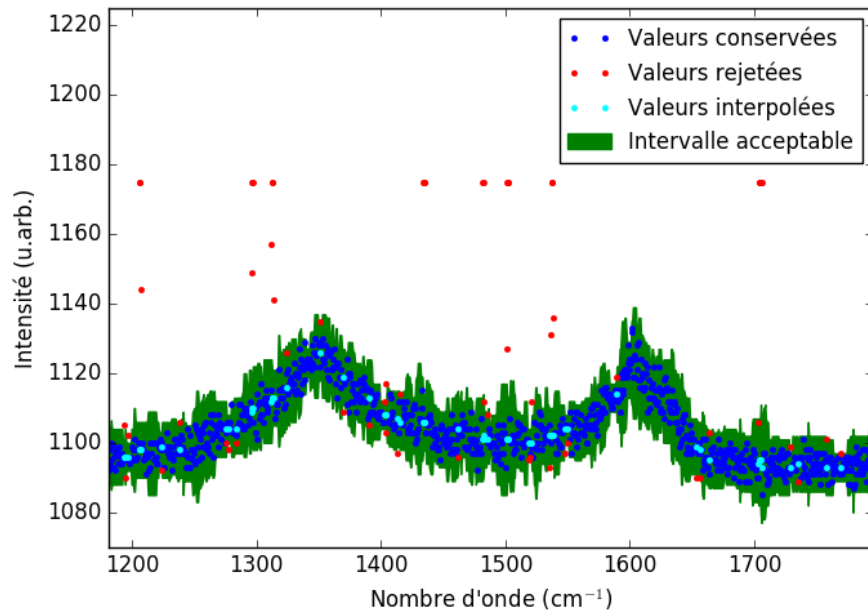
Cet algorithme possède toutefois aussi quelques désavantages :

1. Son efficacité à détecter des valeurs aberrantes est grandement réduite dans les régions où le signal de fond n'est pas plat. En fait, plus le signal de fond est incliné, moins le filtre est sensible.
2. L'algorithme pourrait considérer un pic réel, mais étroit, comme une valeur aberrante, créant un faux positif.
3. Ce filtre ne peut pas, sans adaptation du moins, travailler avec des ensembles de points qui ne sont pas régulièrement espacés. Ce n'est pas un problème ici puisque les spectres Raman sur lesquels ce filtre a été employé comportaient des points espacés régulièrement.
4. Son fonctionnement peut être perturbé aux extrémités, à cause de la taille réduite du voisinage. Dans notre cas, nous avons contourné ce problème en rejetant, tout simplement, les points situés à une distance inférieure à  $w$  des extrémités.

Nonobstant ces désavantages, le filtre de Hampel obtient des résultats plus que satisfaisants sur les spectres Raman que j'ai mesurés. On peut voir un exemple à la figure B.2.

### B.4 Code Python

Le code Python implémentant un filtre de Hampel tel qu'utilisé dans le présent mémoire est présenté à la figure B.3.



**Figure B.2 – Filtre Hampel appliqué sur un spectre Raman de graphène.** Les paramètres du filtre étaient  $w = 10$  (cela correspond à 0.2 nm considérant la résolution fréquentielle de l'ensemble d'origine) et  $h = 4$ . Les points de données brutes dont l'intensité était supérieure à 1175 ont été ramenés à cette valeur.

```

1 import numpy as np
2
3 def Hampel_Filter(data,w,h):
4     length = len(data)
5     output = np.empty(length)
6
7     for i in range(length):
8         window = data[max(0,i-w):min(length,i+w+1)]
9         mid_val = np.median(window)
10
11         diff = abs(window-mid_val)
12         mid_diff = np.median(diff)
13
14         height = h*mid_diff
15         curval = data[i]
16
17         if((mid_val-height) < curval < (mid_val+height)):
18             output[i] = curval
19         else:
20             output[i] = mid_val
21
22     return output

```

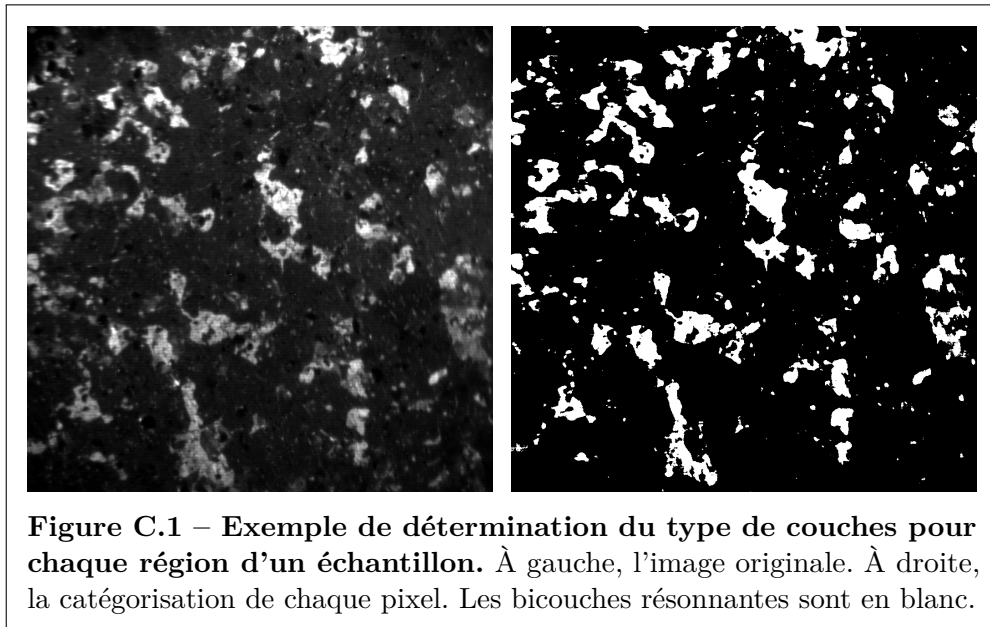
**Figure B.3 – Code Python implémentant un filtre de Hampel.**

## ANNEXE C

### TAUX DE COUVRAGE DE BICOUCHES RÉSONNANTES

L'observation de bicouches de graphène au RIMA permet de déterminer lesquelles sont en situation de résonance. En effet, les bicouches résonnantes ont une intensité beaucoup plus élevée que les celles qui ne le sont pas.

Pour déterminer quel pourcentage d'un échantillon est constitué de bicouches résonnantes, nous avons appliqué la méthode suivante.



Premièrement, chaque pixel de l'image a été déterminé comme faisant partie d'une bicouche résonnante ou non. Cette détermination se faisait par un simple effet de seuil : tous les pixels ayant une luminosité supérieure à une certaine valeur étaient attribués à une bicouche résonnante, et ceux en dessous, à une bicouche non-résonnante. Le seuil était établi visuellement, pour chaque image, étant donné que le contraste des images était variable selon les conditions d'acquisition.

On peut voir, à la figure C.1, un exemple de l'application de cet algorithme sur une image de graphène typique.

Une fois chaque pixel catégorisé, on peut déterminer le taux de couvrage simplement en mesurant le rapport du nombre de pixels résonnants sur le nombre de pixels total de l'image.

Dans l'éventualité où les bicouches ne couvrent pas la totalité de l'image, donc, qu'une portion de l'image est constituée de monocouches, il faut calculer ce rapport non pas sur le nombre total de pixels de l'image, mais sur le nombre de pixels qui sont sur une bicouche, résonnante ou non. Une méthode de seuil analogue à celle décrite précédemment peut être utilisée pour déterminer si un pixel est membre d'une monocouche ou d'une bicouche.

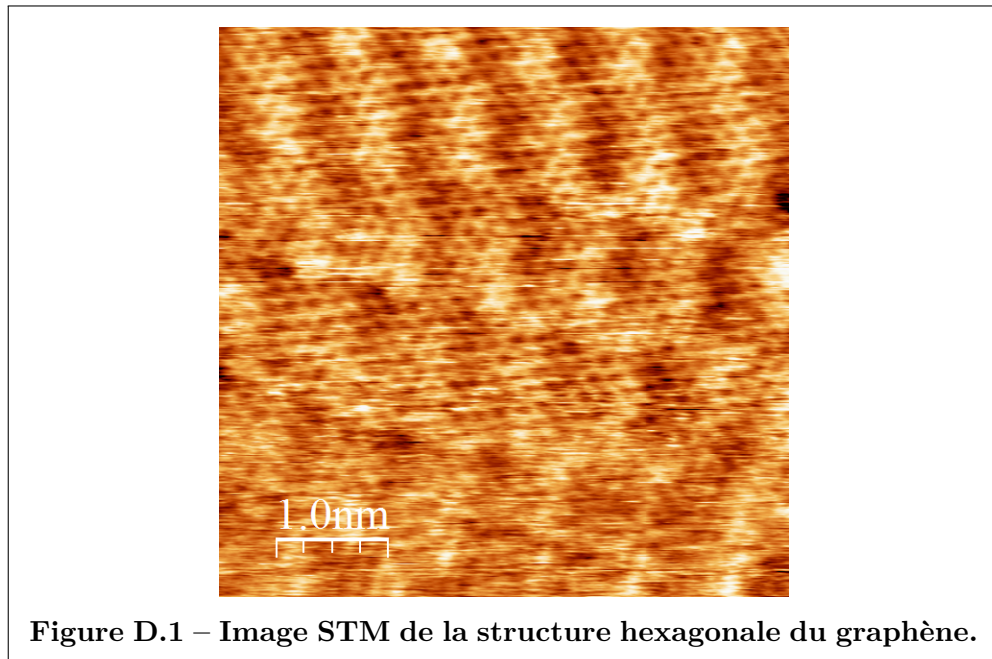


## ANNEXE D

### IMAGERIE STM DU GRAPHÈNE

Dans le cadre de ce mémoire, un morceau de graphène fonctionnalisé à une exposition de  $6 \times 10^{-2}$  Ms a été imagé par STM. Nous présentons ici plusieurs belles images obtenues, et l'analyse que nous en avons faite.

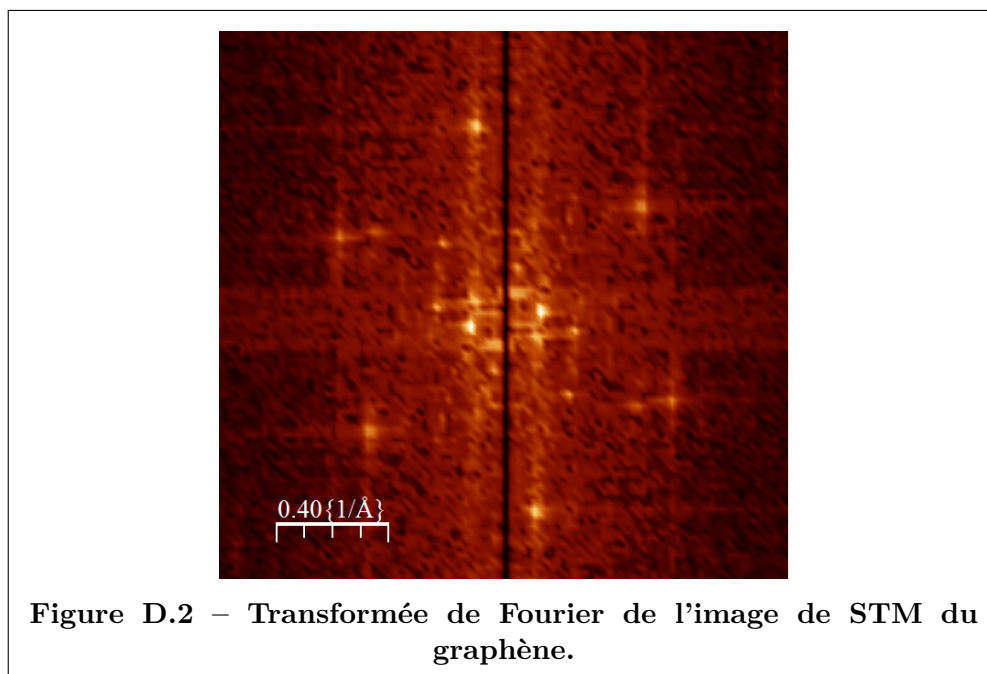
#### D.1 Structure du graphène



Le STM est une excellente méthode pour révéler la structure hexagonale du graphène, comme on peut le voir à la figure D.1.

On remarque d'abord une périodicité de courte longueur, c'est le réseau de graphène lui-même. On remarque ensuite une périodicité de plus grande période se superposant à la première, c'est le patron de moiré dû à la présence de cuivre sous le graphène, qui lui aussi a une structure cristalline périodique.

Afin de bien révéler la longueur caractéristique de cette périodicité, on peut faire la transformée de Fourier (*Fast Fourier transform*, FFT) de cette image. On



obtient alors la figure D.2, soit la représentation de notre échantillon dans l'espace réciproque.

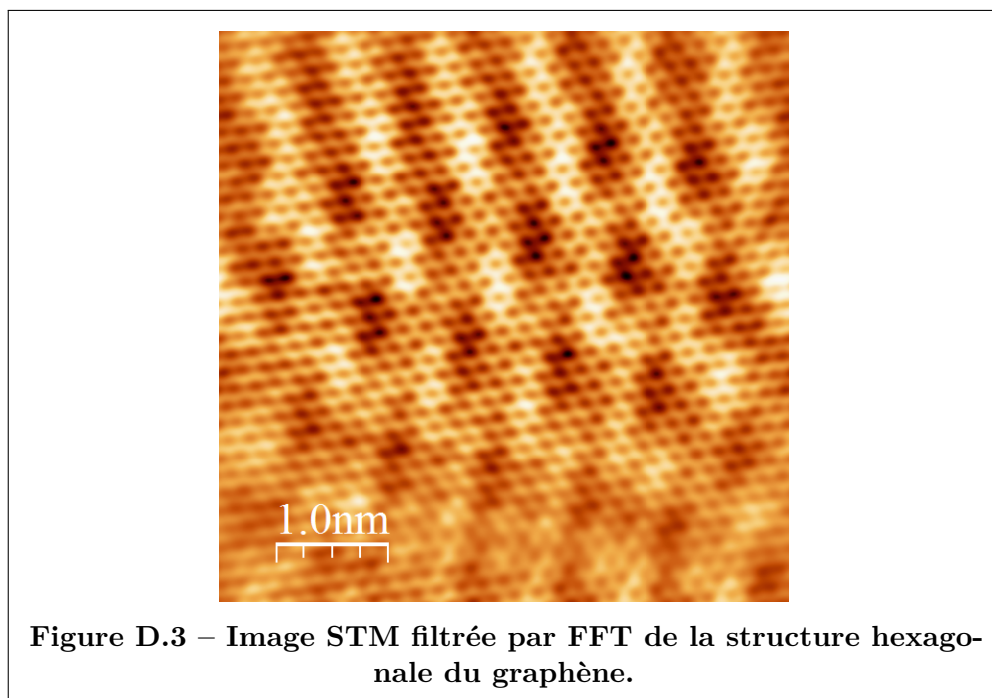
Les structures périodiques prennent l'apparence de points bien définis dans cet espace, dont la position représente la périodicité associée. Les six points formant un hexagone sont associés à la structure hexagonale du graphène. Ils ont une périodicité de  $1.55 \text{ \AA}$ .

D'autres points brillants, au centre de la figure, représentent les périodicités plus longues de la figure, en particulier une de  $8.22 \text{ \AA}$ , qui est due au patron de moiré entre le cuivre et le graphène.

La valeur de  $1.55 \text{ \AA}$  pour la périodicité du graphène est aberrante : après tout, la périodicité devrait être celle du paramètre de maille, soit  $2.46 \text{ \AA}$ . C'est une sous-évaluation de presque 33% ! Nous demeurons persuadés que cette périodicité est celle du graphène, parce qu'elle présente une belle structure hexagonale, et qu'elle est de trop petite taille pour être expliquée par un autre phénomène tel un patron de moiré.

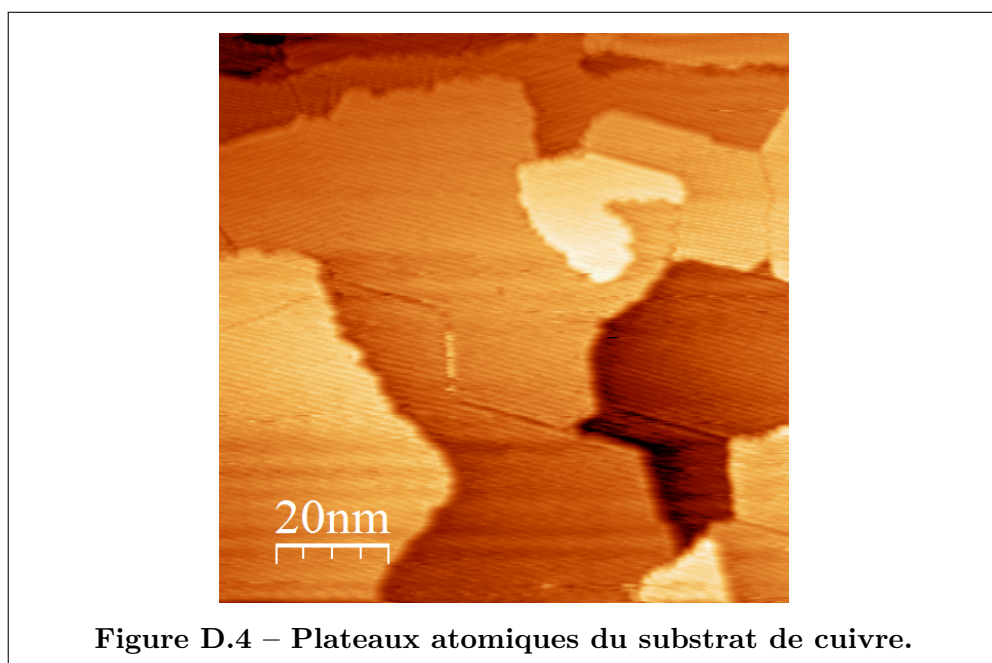
Une partie de cette aberration peut s'expliquer par le fait que le STM n'était pas calibré : il est donc possible que le déplacement réel de la pointe diffère d'un certain pourcentage par rapport au déplacement enregistré.

Enfin, il est possible de filtrer les fréquences qui sont peu présentes dans le signal FFT pour recomposer l'image, dénuée de tout bruit et autres aberrations.



apériodiques. Nous obtenons alors la figure D.3, sur laquelle la périodicité du réseau est beaucoup plus apparente !

## D.2 Topographie



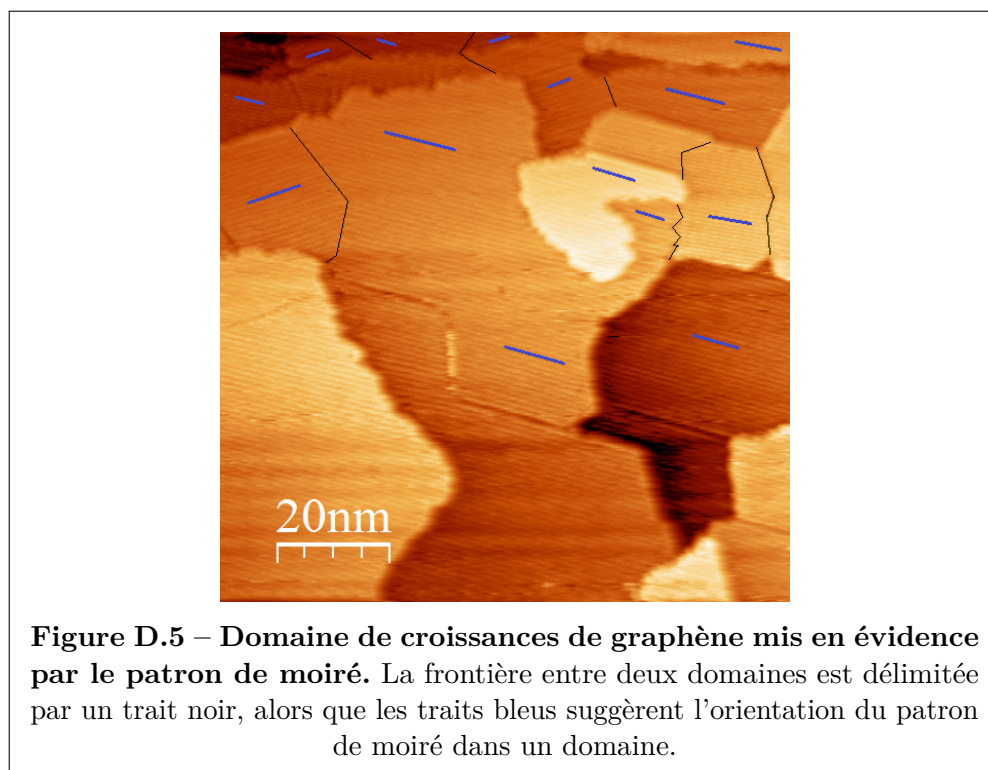
Si on regarde de plus loin, on peut voir le relief de l'échantillon. La dénivellation des plateaux atomiques du substrat de cuivre est particulièrement visible. Par exemple, sur la figure D.4, on distingue au minimum 3 niveaux différents.

Chaque plateau mesure environ 1.5 nm d'épaisseur.

Le patron de moiré, observé précédemment, est encore visible sur cette image, même si elle est prise sur une beaucoup plus large échelle. Ce patron prend l'apparence de lignes diagonales très pâle sur les différents plateaux, parallèles entre elles.

Il est intéressant de remarquer qu'à plusieurs endroits le long de l'image, ces lignes semblent subir une discontinuité, et, tout en restant parallèles, changent soudainement d'angle. Cela s'explique par le changement de domaine du graphène.

En effet, notre graphène est polycristallin, donc est composé de plusieurs domaines adjacents, mais dont l'angle de croissance n'est pas nécessairement toujours le même. Ainsi, si l'angle du graphène n'est pas la même entre deux domaines, l'angle du patron de moiré résultant ne sera pas le même.



La figure D.5 met en évidence les différents domaines présents sur la figure D.4.

### D.3 Fonctionnalisation

Lorsqu'on fonctionnalise le graphène, on y attache une molécule supplémentaire, le greffon. Cette molécule est accrochée sur le graphène, perpendiculairement à celui-ci. Sur une image STM, la présence d'un greffon devrait donc apparaître comme une petite bosse ressortant du graphène.

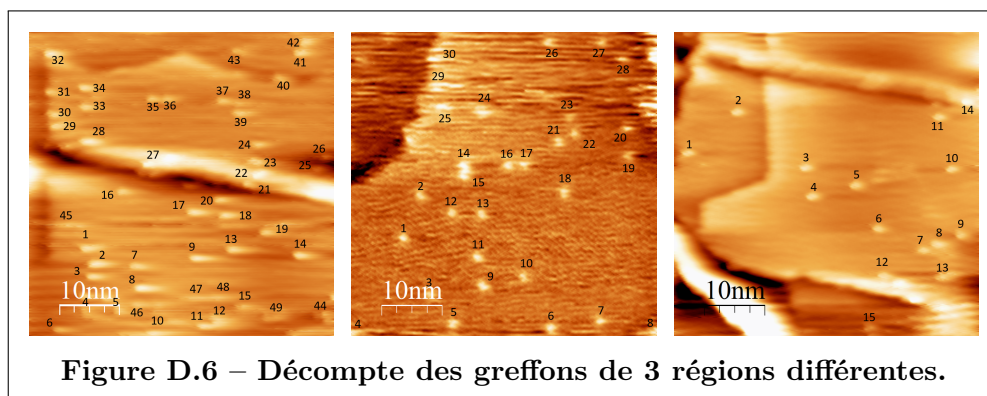
Il faut faire attention toutefois ! Un scan trop rapproché de la surface peut arracher les greffons. Il faut donc ajuster les paramètres d'acquisition en conséquence. Pour cette raison, il est généralement difficile d'apercevoir simultanément, sur la même image, le graphène et les greffons.

Si une image est prise sur une assez large surface, il est possible de compter le nombre de greffons visible sur la photo. Lorsqu'on divise par l'aire de la surface imagée, on peut obtenir la densité de greffons. C'est une dernière méthode, la plus «directe», pour déterminer le taux de fonctionnalisation.

Puisque la réaction de fonctionnalisation est statistiquement aléatoire, il y aura une certaine variation de la densité de greffons observée d'une région à l'autre de l'échantillon. Pour obtenir un bon estimé du taux de fonctionnalisation, alors, il faut prendre plusieurs images de plusieurs endroits, pour en faire une statistique.

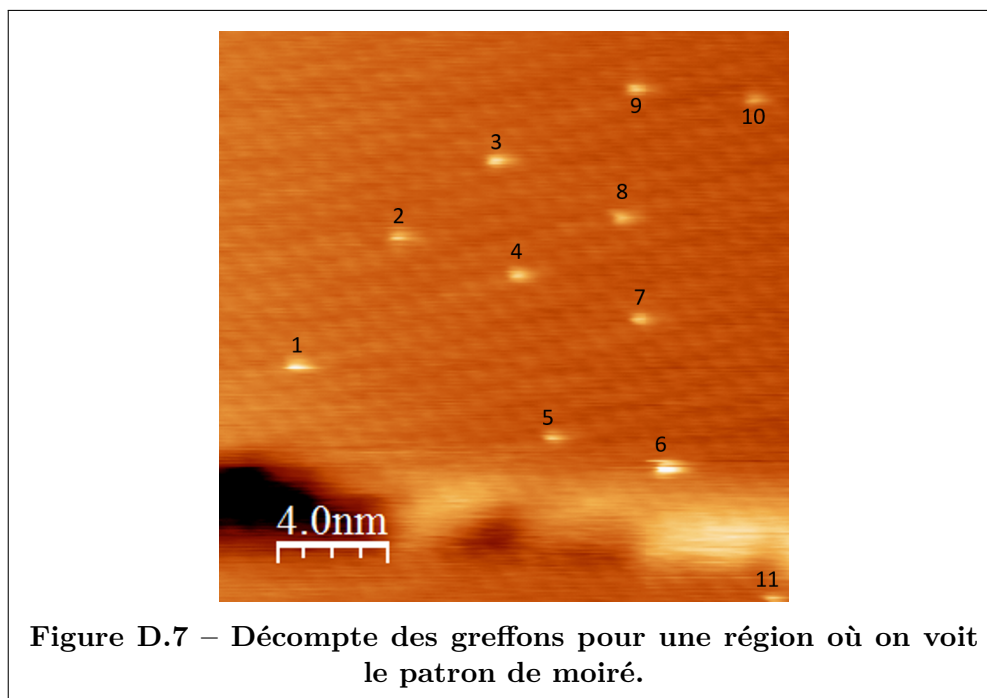
#### D.3.1 Décompte de greffons

Nous présentons, aux figures D.6 à D.11, les images STM de huit régions différentes du graphène, avec, pour chacune, le compte de greffons observé, et, s'il y a lieu, des commentaires particuliers à cette image.

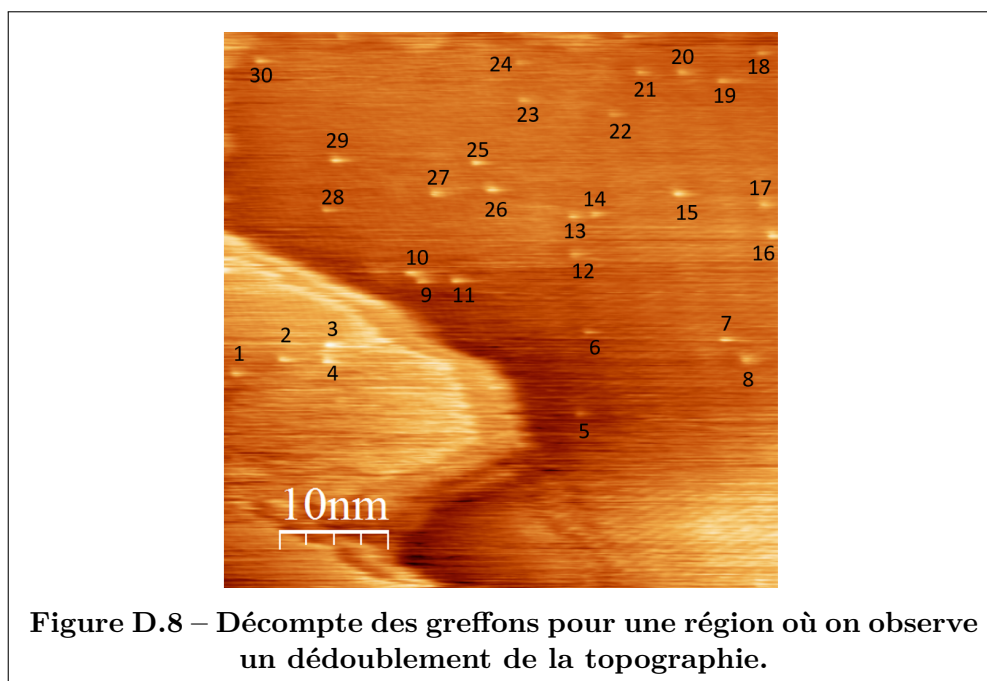


À la figure D.6, nous faisons le décompte de greffons de 3 régions différentes du graphène, chacune ayant une superficie de  $2500 \text{ nm}^2$ . Nous observons respectivement 49, 30 et 15 greffons sur chacune de ces images.



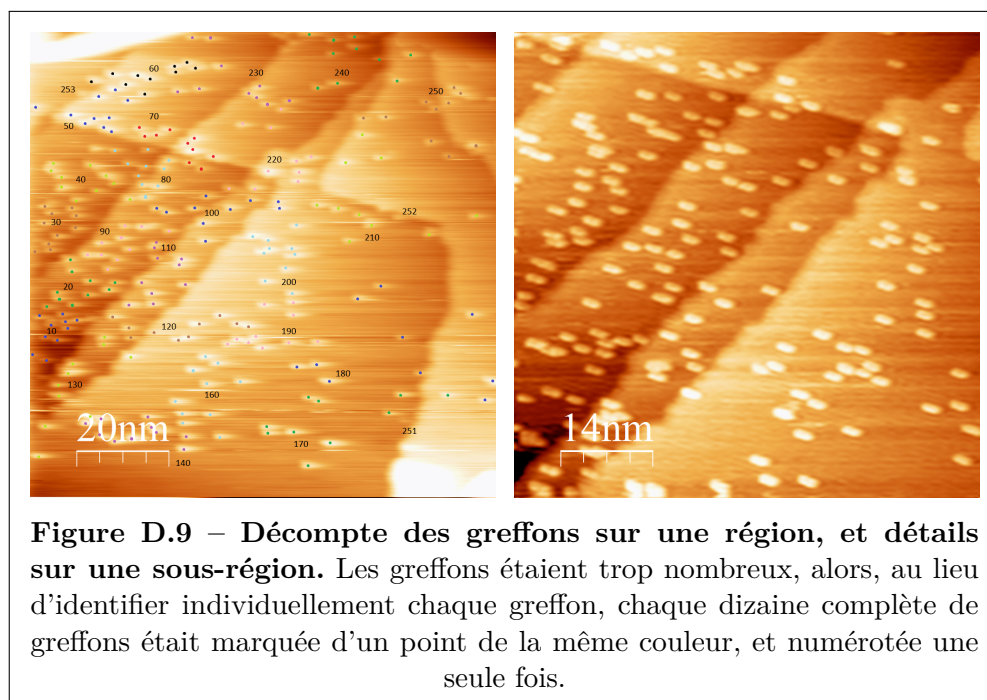


Sur la figure D.7, nous observons 11 greffons sur une surface de  $400 \text{ nm}^2$ . Il est intéressant de noter que sur cette figure, il est possible d'observer simultanément les greffons et le patron de moiré du graphène.



Sur la figure D.8, nous observons 30 greffons sur une surface de  $2500 \text{ nm}^2$ .

Une difficulté du STM réside en la nécessité d'avoir une pointe pointue à l'échelle atomique, pour avoir la meilleure résolution possible. Parfois, il est possible qu'une pointe présente en fait plusieurs pointes<sup>1</sup> ; alors, l'image obtenue est la convolution de ces deux pointes. C'est ce qu'on observe à la figure D.8, où la topographie est manifestement dédoublée. Heureusement, cela ne semble pas avoir affecté l'apparence des greffons. C'est possible, car les doubles pointes peuvent avoir des tailles différentes, donc la seconde pointe ne touchera la surface qu'en cas de dénivelé important.

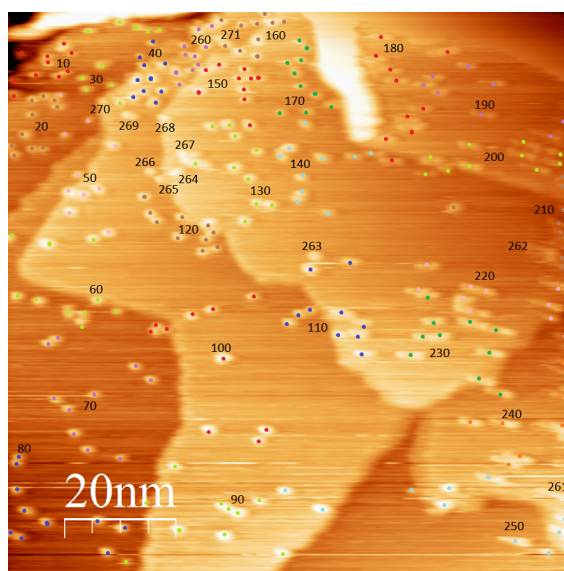


Sur la figure D.9, nous observons 253 greffons sur une surface de 10 000 nm<sup>2</sup>.

Sur la même figure est aussi présentée une version plus claire d'une sous-région de cette figure, nous la présentons ici seulement parce que c'est une des plus belles images STM que nous avons obtenues. Néanmoins, on remarque que la pointe est émoussée et asymétrique, puisqu'elle donne la même apparence ellipsoïdale et inclinée dans la même direction à tous les greffons.<sup>2</sup>

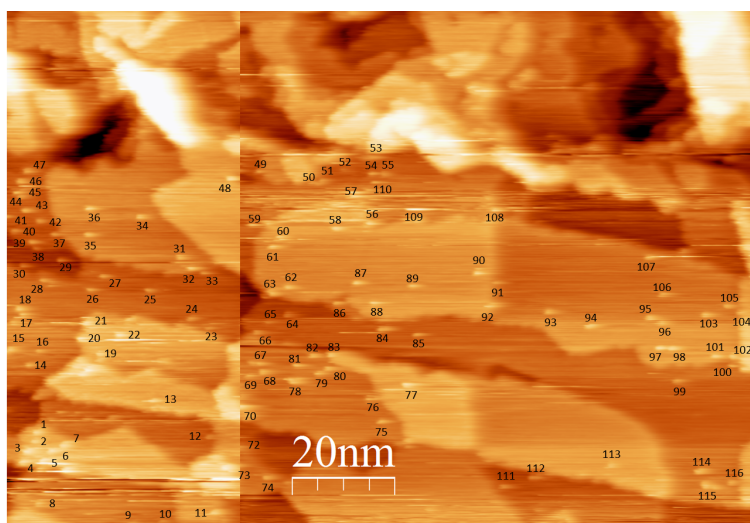
<sup>1</sup>Même si la pointe est atomiquement pointue, il est possible qu'elle accroche et transporte une saleté qui, alors, paraîtra comme une seconde pointe.

<sup>2</sup>Le fait que tous les greffons présentent la même forme dans la même orientation est vraiment révélateur que cette forme est due à la pointe et non aux greffons eux-mêmes. En effet, si les greffons avaient une forme intrinsèque, ils devraient adopter une orientation aléatoire de greffon en greffon. (Une manière de prouver que cet effet est dû à la pointe aurait été d'effectuer une rotation de la pointe ou de l'échantillon, puis de faire une nouvelle acquisition de la même région. Malheureusement, notre microscope STM ne permettait pas de faire cette opération facilement.)



**Figure D.10 – Décompte des greffons sur une région.** Les greffons étaient trop nombreux, alors, au lieu d'identifier individuellement chaque greffon, chaque dizaine complète de greffons était marquée d'un point de la même couleur, et numérotée une seule fois.

Sur la figure D.10, nous observons 271 greffons sur une surface de  $10\,000\text{ nm}^2$ . Il semblerait qu'une aberration de la pointe dédouble les greffons du côté droit de l'image, alors nous avons pris soin de ne pas compter les doublons deux fois.



**Figure D.11 – Décompte des greffons sur une région composite.**

Enfin, l'image présentée à la figure D.11 est composée de deux images ayant des



régions se recoupant partiellement. Nous avons donc collé les deux images ensemble pour faire une image composite. Nous observons 116 greffons sur une surface de  $14\,816\text{ nm}^2$ .

### D.3.2 Densité de greffons

Nous avons donc compté un total de 775 greffons sur une superficie de  $40\,216\text{ nm}^2$ .

On pourrait affirmer que ce décompte est dépourvu d’incertitude, puisque nous avons compté exactement ce nombre-là. Toutefois, ce serait dénaturer ce que l’on mesure. Nous cherchons à déterminer la densité moyenne de greffage sur toute la surface de notre échantillon, à partir du décompte des greffons sur certaines régions. Puisque le processus de greffage est aléatoire, il est normal qu’il y ait une certaine variance entre nos différentes régions, et ce, même si on suppose que la probabilité de greffage est uniforme sur toute la surface de l’échantillon.

Si on suppose que le processus de fonctionnalisation fait en sorte que la probabilité qu’un greffon soit attaché en un point est uniforme et constante sur toute la surface du graphène, et indépendante du nombre de greffons attachés ailleurs, alors, la distribution du nombre de greffons observés sur un ensemble de régions différentes ayant toutes la même aire sera une distribution de Poisson. [72]

Sachant que l’écart-type d’une distribution de Poisson est donné par la racine carrée de sa valeur moyenne, [73] on peut alors conclure que l’incertitude absolue de notre décompte de greffons est égale à la racine carrée du nombre de greffons. Nous avons donc  $775 \pm 28$  greffon, sur une surface de  $40\,216\text{ nm}^2$ .

Cela équivaut à une densité surfacique de greffons de  $0.019\,271 \pm 0.000\,690$  greffons par  $\text{nm}^2$ . Sachant que la densité surfacique d’atomes de carbone du graphène est  $38.17$  atomes par  $\text{nm}^2$ , [4] nous déterminons donc le taux de greffage est  $(0.0505 \pm 0.0018)\%$ .

### D.3.3 Répartition des greffons

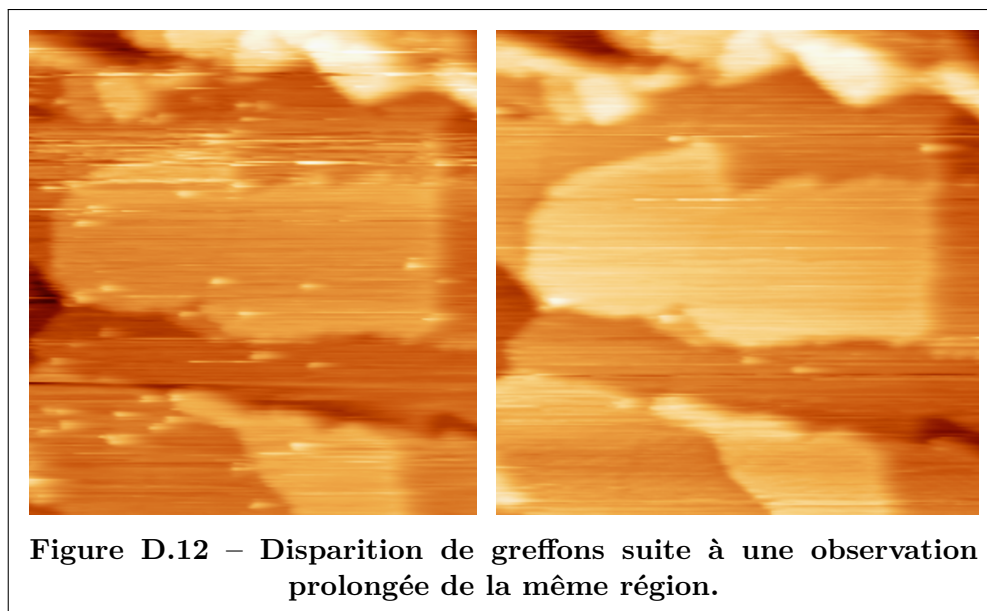
À la section précédente, nous avons supposé que la répartition des greffons était statistiquement uniforme sur toute la surface de l’échantillon. Cette supposition requiert d’assumer que la présence d’un greffon n’a aucun effet, ni attractif ni répulsif, sur la présence d’autres greffons à proximité. Une étude visuelle de nos images ne révèle pas, en effet, de corrélation évidente : il ne semble pas y avoir de zone d’exclusion autour d’un greffon, et des regroupements de plusieurs

greffons ensemble ne semblent pas particulièrement communs non plus. Une étude statistique quantitative serait toutefois nécessaire pour en avoir le cœur net.

Les greffons ne semblent pas non plus particulièrement sensibles à la topographie du cuivre sous-jacent au graphène.

Il est intéressant de noter que ces images ont été obtenues sur du graphène dont le taux de greffage est très proche de celui de saturation. Pourtant, il reste encore beaucoup d'espace libre sur l'échantillon, alors cette réaction ne peut pas être limitée par le fait que les greffons n'ont plus accès à la surface du graphène pour s'y attacher. Il doit donc y avoir un autre phénomène qui vient limiter la réaction. Ce pourrait être, par exemple, le stress dans la surface du graphène, des accumulations de charges, ou de la répulsion électrostatique. Il serait intéressant de mener d'autres expériences élucider l'origine de ce phénomène !

#### D.3.4 Disparition de greffons



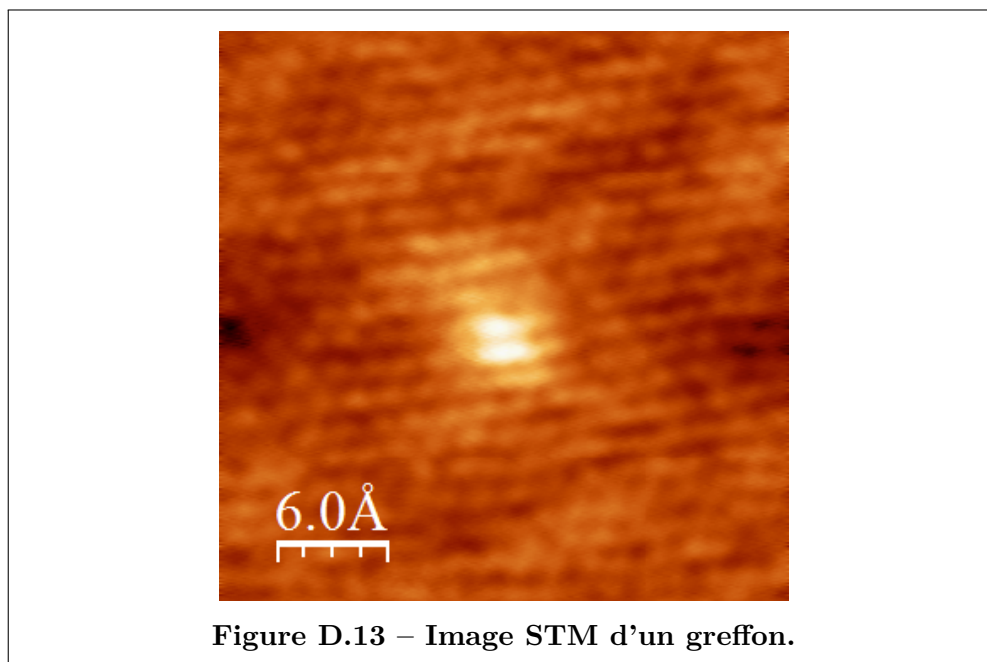
Pour conclure, il est intéressant d'étudier la différence entre les deux images de la région se superposant et ayant été combinées pour former la figure D.11. C'est ce qui est fait à la figure D.12. Comme on peut le voir, plusieurs greffons ont disparu entre la première et la seconde image. Cela s'explique par le fait que la pointe peut facilement arracher les greffons lors de l'acquisition. Ainsi, entre le moment où la première et la seconde image ont été capturées, quelques greffons sont partis.

Les paramètres d'acquisitions sont choisis pour minimiser ce processus. Néanmoins, dès que la pointe approche la surface, il est inévitable qu'elle arrache quelques greffons, même si les paramètres d'acquisition sont optimisés. Ainsi, étant donné qu'il est impossible de prendre des images sans approcher la pointe de la surface, au cours d'une série d'acquisitions, les greffons étaient progressivement arrachés.

Il était donc important de faire les acquisitions rapidement, et de sauvegarder une image dès qu'elle avait une clarté suffisante pour pouvoir compter les greffons, au lieu de tenter d'améliorer sa clarté davantage. C'est de cette manière que notre décompte sera le plus fidèle au nombre réel de greffons présents sur l'échantillon après la fonctionnalisation.

#### D.4 Structure d'un greffon

Pour terminer, intéressons-nous à la structure même d'un greffon.



**Figure D.13 – Image STM d'un greffon.**

Nous avons imagé, de très près, un greffon. Nous présentons l'image résultante à la figure D.13.

Comme on peut le constater, le greffon est très petit, d'une largeur d'environ  $4 \text{ \AA}$ . Son épaisseur est d'environ  $3.5 \text{ \AA}$ . Cela est légèrement différent des dimensions attendues d'une molécule de diazonium. En effet, cette molécule, tel qu'on peut la voir à la figure 4.4 devrait mesurer une largeur d'environ  $2a_0 = 2.84 \text{ \AA}$  et une épaisseur d'environ  $4a_0 = 5.68 \text{ \AA}$ .

Il est plausible que la pointe interagisse avec le greffon, ce qui perturberait sa forme apparente. Néanmoins, ces dimensions suggèrent que chaque greffon est une seule molécule, et non pas des ensembles de greffons regroupés.

Nous notons aussi que nous voyons, en arrière-plan, le patron régulier du graphène, par contre, ce sont les régions sombres qui forment un patron hexagonal ! Normalement, ce devrait être les régions claires, comme c'est le cas à la figure D.1. Cela est probablement dû au fait que nos paramètres d'acquisition provoquent une inversion de contraste, une situation qui peut arriver tel qu'expliqué à la section 2.3.3. C'est d'autant plus plausible que la périodicité de cette structure est de  $1.6 \text{ \AA}$ , une valeur très similaire à celle de la structure du graphène vue à la section D.1.